

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PICKERING EMÜLSİYONLAR İLE HİYERARŞİK MAKROGÖZENEKLİ
POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE FOTOKATALİTİK
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif YÜCE

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PICKERING EMÜLSİYONLAR İLE HİYERARŞİK MAKROGÖZENEKLİ
POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE FOTOKATALİTİK
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Elif YÜCE
145101008**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. E. Hilal MERT

HAZİRAN 2016

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101008 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Elif YÜCE**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**Pickering Emülsiyonlar ile Hiyerarşik Makrogözenekli Polimer Kompozitlerinin Hazırlanması ve Fotokatalitik Uygulamaları**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. E.Hilal MERT**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. E.Hilal MERT**
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Sinan ŞEN
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Teslim Tarihi : 13 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 17 Haziran 2016





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yanımda olan, her şekilde yardımlarını esirgemeyen ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Doç. Dr. E. Hilal MERT'e üzerimdeki emeği için sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmaları ile tezime büyük katkısı olan değerli hocam Doç. Dr. Nevim SAN' teşekkür ederim.

Yüksek lisans programım süresince deneyim ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a çok teşekkür ederim.

Lisans sürecimden bu yana yanımda olan Fatma Nur PARIN'a destek ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansımın son senesinde tanıştığım güler yüzü ve deneyimleri ile tez çalışmama yardımcı olan Arş. Gör. H. Hande MERT Hocama çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmama katkılarından dolayı Yalova Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (YÜBİTAM)'a,

Öğrenim hayatım boyunca beni destekleyen, bana her türlü imkanı sağlayan ve asla yalnız bırakmayan biricik anneme ve babama bana güven verdikleri, en kötü zamanlarımda bile iyi olmamı sağladıkları için çok teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK Proje No:113Z844) ve Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin (BAP Proje No:2015/YL051) desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Haziran 2016

Elif YÜCE
Polimer Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Emülsiyonlar	6
2.2 Emülsiyon Kararlılığı	10
2.2.2 Flokülasyon.....	12
2.2.3 Ostwald Büyümesi	12
2.2.4 Koalesans	13
2.2.5 Faz Ayrımı	13
2.2.6 Faz Dönüşümü	13
2.3 Emülsiyon Polimerizasyonu.....	14
2.3.1 Emülsiyon Polimerizasyon Prosesi	16
2.3.2 Emülsiyon Polimerizasyonunun Kararlılığı	19
2.4 Gözenekli Polimerler.....	21
2.4.1 Gözenekli Polimerlerin Üretim Yöntemleri.....	21
2.4.1.1 Dondurarak Kurutma Yöntemi	21
2.4.1.2 Gaz Köpürtme Yöntemi	22
2.4.1.3 Partikül Uzaklaştırma Yöntemi.....	22
2.4.1.4 Fiber Bağlama Yöntemi	22
2.4.1.5 Eriyik Bazlı Teknolojiler	23
2.4.1.6 Faz Ayrımı Yöntemi	23
2.4.1.7 Emülsiyon Kalıplama Yöntemi.....	23
2.5 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (HIPE'ler).....	24
2.5.1 HIPE Şekli ve Kararlılığı	25
2.5.2 PoliHIPE Hazırlanması	27
2.5.3 PoliHIPE Morfolojisi	30
2.5.4 PoliHIPE'lerin Özellikleri.....	31
2.5.5 PoliHIPE'lerin Uygulama Alanları.....	33
2.6 Polimerlerin Bozunması	34
2.6.1 Oksidatif Bozunma	34
2.6.2 Isıl Bozunma	35
2.6.3 Biyobozunma	37
2.7 Heterojen Fotokatalitik Bozunma	37
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	39
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
3.2 Polimer Kaplı Yüzey Modifiye TiO ₂ (YM-TiO ₂) Nanotaneciklerinin Sentezi 39	

3.3 Poli(disiklopentadien) PoliHIPE Monolitlerinin Hazırlanması.....	39
3.4 Poli-Pickering-DCPD'lerin Hazırlanması	40
3.5 Antioksidant Katkılı PoliDCPD ve Poli-Pickering-DCPD Monolitlerinin Hazırlanması.....	41
3.6 Karakterizasyon.....	41
3.6.1 Yapısal Özellikler.....	41
3.6.2 Morfolojik Özellikler	41
3.6.3 Isıl Özellikler.....	42
3.6.4 Mekanik Özellikler.....	42
3.6.5 Heterojen Fotokatalitik Bozunma Deneylei.....	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	44
4.1 YM-TiO ₂ Nanotaneciklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	44
4.2 PoliDCPD ve Poli-Pickering-DCPD PoliHIPE'lerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	48
4.2.1 DCPD Esaslı Pickering-HIPE'lerin Emülsifikasyonu	48
4.2.2 Morfolojik Özellikler	49
4.2.3 Mekanik Özellikler.....	53
4.2.4 Isıl Özellikler.....	54
4.3 PoliHIPE'lerin ve Poli-Pickering-HIPE'lerin Oksidasyon Dayanımının Arttırılması	61
4.4 Fotokatalitik Bozunma	63
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	68
5.1 SONUÇ.....	68
5.2 ÖNERİLER	71
6. KAYNAKÇA	72
ÖZGEÇMİŞ.....	79

KISALTMALAR

AIBN: 2,2'-Azobisizobütironitril

BET: Brunauer-Emmet-Teller

BJH: Barrett-Joyner-Halenda

BPO: Benzoil peroksit

CMC: Kritik Misel Konsantrasyonu (Critical Micel Concentration)

DCPD: Disiklopentadien

DLVO: Derjaguin, Landau, Verveij ve Overbeek

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Diferential Scanning Calorimeter)

DTG: Diferansiyel Termal Gravimetri

DVB: Divinilbenzen

HIPE: Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion)

HLB: Hidrofil Lipofil Dengesi (Hydrophilic Lipophilic Balance)

LIPE: Düşük İç Fazlı Emülsiyon (Low Internal Phase Emulsion, LIPE)

MIPE: Orta İç Fazlı Emülsiyon (Medium Internal Phase Emulsion)

NBE: Norbornen

O/W: Su-içinde-yağ (oil-in-water, o/w)

Pluronic L121: Poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol)

PoliHIPE: Poli (Yüksek İç Fazlı Emülsiyon) (Poli(High Internal Phase Emulsion))

PoliLIPE: Poli (Düşük İç Fazlı Emülsiyon) (Poli(Low Internal Phase Emulsion))

PoliMIPE: Poli (Orta İç Fazlı Emülsiyon) (Poli(Medium Internal Phase Emulsion))

ROMP: Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu

St: Stiren

TGA: Termo Gravimetrik Analiz

W/O: Yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o)

YM-TiO₂: Yüzey Modifiye Titanyumdioksit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Anataz TiO ₂ (Aldrich), Pluronic L121 ve YM-TiO ₂ nanotaneceklerinin FT-IR pik verileri.	44
Çizelge 4.2 : Poli-Pickering-DCPD'lerin spesifik yüzey alanı ve ortalama hücre boyutu.....	51
Çizelge 4.3 : PoliDCPD ve poli-Pickering-DCPD'lerin mekanik özellikleri.....	54
Çizelge 4.4 : PoliDCPD ve poli-Pickering-DCPD monolitlerinin ısıl özellikleri.	55
Çizelge 4.5 : Antioksidantsız ve antioksidant katkılı poliHIPE ve poli-Pickering-HIPE'lerin mekanik özelliklerinin zamana bağlı değişimi.	62
Çizelge 4.6 : Yalancı-birinci mertebe hız sabitleri	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Emülsiyonların sürekli ve dispers fazların durumuna göre sınıflandırılması [55]	7
Şekil 2.2 : Yüzey aktif madde yapısı [66].	9
Şekil 2.3 : Kritik misel konsantrasyonunun oluşumu (A) Düşük emülgatör konsantrasyonu (B) Yüksek emülgatör konsantrasyonu (C) CMC konsantrasyonu [67].	10
Şekil 2.4 : Emülsiyonlarda görülen belirli kararsızlık mekanizmaları [69].	11
Şekil 2.5 : Klasik emülsiyon (makroemülsiyon) polimerizasyonu, (b) mikroemülsiyon polimerizasyonu.	19
Şekil 2.6 : DLVO teorisine göre potansiyel enerji ile partiküller arası mesafenin değişimi [79].	20
Şekil 2.7 : Kolloidal parçacıkların etkileşimi (a) uzak iki parçacığının etkileşimi (b) çakışan iki parçacık [78].	21
Şekil 2.8 : PoliHIPE hazırlanmasına ilişkin basit bir şema [104].	28
Şekil 2.9 : DCPD'den ROMP ile poliDCPD oluşumu [110].	30
Şekil 2.10 : PoliHIPE'lerin yüzey morfolojisi [104].	31
Şekil 2.11 : PoliHIPE için Gerilim-Gerinim Eğrisi [104].	32
Şekil 2.12 : Oksidatif bozunma mekanizması (RH; hidrokarbon polimer, R' ;serbest radikal).	35
Şekil 2.13 : Polimerlerin oksidatif degradasyonun Russel mekanizmasına göre sonlanma basamağı [144].	35
Şekil 2.14 : Isıl bozunma sırasında gerçekleşen reaksiyon çeşitleri [145].	36
Şekil 2.15 : Yarı iletken TiO ₂ parçacığı.	38
Şekil 3.1 : Heterojen fotokatalitik bozunma çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.	43
Şekil 4.1 : (a) Anataz TiO ₂ (Aldrich), (b) Pluronic L121 (PEG-blok-PPG-blok-PEG) ve (c) YM-TiO ₂ nanotaneçiklerinin FT-IR spektrumu.	45
Şekil 4.2 : YM-TiO ₂ nanotaneçiklerinin XRD spektrumu.	46
Şekil 4.3 : YM-TiO ₂ nanotaneçiklerinin TGA ve DTG termogramı.	47
Şekil 4.4 : DCPD esaslı Pickering-HIPE'lerin kararlılığı; (a) 0. gün ve (b) >90 gün.	48
Şekil 4.5 : (a) poliDCPD monolitinin ve (b) %2, (c) %4, (d) %6, (e) %8 ve (f) %10 oranında YM-TiO ₂ nanotaneçigi ile hazırlanan poli-Pickering-DCPD monolitlerinin SEM görüntüsü. (Şekil 4.5(b): ok (→) ile işaretli bölgeler tıkanmış gözenek geçitleri; daire (○) içindeki bölgeler açık gözenek geçitleri).	51
Şekil 4.6 : DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE'lerin (i)SEM, (ii) SEM-EDX spektroskopisi görüntüsü – matristeki titanyum dağılımı. Toplam monomer	

miktarına göre ağırlıkça (a) %2, (b) %4, (c) %6, (d) %8 ve (e) %10 oranında YM-TiO ₂ nanotaneceği ile hazırlanan numuneler.	53
Şekil 4.7 : PoliDCPD monolitinin TGA termogramı	57
Şekil 4.8 : PoliDCPD monolitinin DTG termogramı	58
Şekil 4.9 : DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE nanokompozitlerinin TGA termogramları.	59
Şekil 4.10 : DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE nanokompozitlerinin DTG termogramları	60
Şekil 4.11 : 4-NP'nin poli-Pickering-HIPE fotokatalizörü varlığındaki kinetik bozunma davranışı.....	64
Şekil 4.12 : 4-NP'nin kalibrasyon grafiği.	65
Şekil 4.13 : 4-NP'nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik bozunma kinetiği üzerindeki etkisi.	65
Şekil 4.14 : Yalancı- birinci merteye hız verileri.....	66
Şekil 4.15 : Fotokatalizör miktarının 4-NP'nin bozunma hızı üzerindeki etkisi.	67



PICKERING EMÜLSİYONLAR İLE HİYERARŞİK MAKROGÖZENEKLİ POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

ÖZET

Son yıllarda gözenekli polimer kompozitleri geniş yüzey alanları, yüksek kimyasal dayanımları, geçirgenlik özellikleri ve düşük yoğunlukları sebebiyle oldukça büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemelerin pek çok alanda kataliz, filtrasyon, adsorpsiyon, ve sensörler, v.b. gibi sayısız uygulamaları mevcuttur. Bu nedenle de farklı proseslerle bu malzemelerin hazırlanması sıklıkla araştırmaların odağında yer almaktadır. Bu kapsamda, bu tez çalışmasının konusu heterojen fotokataliz uygulamaları için yeni türde makrogözenekli polimer kompozitlerinin hazırlanmasına yoğunlaşmıştır. Bu amaçla, Pickering yüksek iç fazlı emülsiyonlar (Pickering High Internal Phase Emulsion, Pickering-HIPE) hiyerarşik gözenekli polimer ağları oluşturmak üzere kalıp olarak kullanılmıştır. HIPE'ler yüksek oranda iç faz (veya dispers faz) içeren konsantre emülsiyonlardır. HIPE'lerin sürekli fazının veya her iki fazının birden monomer(ler) içermesi durumunda poliHIPE olarak adlandırılan hiyerarşik makrogözenekli polimerler elde edilebilir. HIPE'ler genellikle koalesansa karşı yüksek oranlarda emülgatörler kullanılarak kararlı hale getirilir. Ancak nanopartiküller kullanılarak da HIPE'lerin kararlılığının sağlanması mümkündür. Bu durumda oluşan emülsiyon ve polimer sırasıyla Pickering-HIPE ve poli-Pickering-HIPE olarak adlandırılır.

Bu tez çalışmasında yüzey modifiye TiO_2 nanotaneçikleri kullanılarak makrogözenekli polimer kompozitleri geliştirilmiştir. Bu amaçla, halka açılması metatez polimerizasyonu (Ring Opening Metathesis Polymerisation, ROMP) ile disiklopentadien (DCPD) esaslı Pickering-HIPE'lerden poli-Pickering-HIPE kompozitleri hazırlanmıştır. Ardından elde edilen polimer kompozitlerinin morfolojik, mekanik ve ısıl özellikleri nanopartikül miktarı değiştirilerek araştırılmıştır. Buna ek olarak, polimer zincirlerinin oksidatif bozunmasını önlemek amacıyla HIPE formülasyonlarına geleneksel bir antioksidant katılmış ve elde edilen poli-Pickering-HIPE'lerin oksidatif kararlılığı mekanik özelliklerinin değişimi gözlemlenerek araştırılmıştır.

Elde edilen poli-Pickering-HIPE kompozitlerinin fotokatalitik aktivitesi 4-nitrofenolün (4-NP'nin) heterojen fotokatalitik bozunma reaksiyonunun incelenmesi ile belirlenmiş ve büyük-ölçekli fotoreaktörlerde kullanılabilecek kinetik bir ifade türetilmiştir.

Anahtar Kelimeler: emülsiyon kalıplama, yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE), Pickering-emülsiyon, poli-Pickering-HIPE, heterojen fotokatalitik bozunma



PREPARATION OF HIERARCHICAL MACROPOROUS POLYMER COMPOSITES WITH PICKERING EMULSIONS AND THEIR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

SUMMARY

In recent years, highly porous polymer composites are attracting considerable interest due to their large surface area, high chemical resistance, permeability properties, and low densities. These materials have numerous applications in many fields such as catalysis, filtration, adsorption, sensors, etc. For this reason, preparation of such materials with different processes is frequently in focus of research. In this context, the subject of this thesis has been focused on the preparation of novel macroporous polymer composites for heterogeneous photocatalysis applications. With this aim, Pickering high internal phase emulsions (Pickering-HIPEs) have been used as templates to build hierarchical porous polymer networks. HIPEs are concentrated emulsions consisting of a high ratio of internal phase (or dispersed phase). In case of either one or both phases of a HIPE contain monomer(s) hierarchical macroporous polymers named “polyHIPEs” can be produced. HIPEs are usually stabilised by using relatively high amounts of emulsifiers coalescence. However, it is also possible to stabilise HIPEs with the use of nanoparticles. In this case, the resulting emulsion and the polymer are named as Pickering-HIPE and poly-Pickering-HIPE, respectively.

In this thesis study, with the use of surface modified TiO₂ nanoparticles macroporous polymer composites have been developed. To this end, poly-Pickering-HIPE composites have been prepared from dicyclopentadien (DCPD) based Pickering-HIPEs by using ring opening metathesis polymerization (ROMP). Afterwards, the morphological, mechanical and thermal properties of the resulting polymer composites have been investigated by varying the used nanoparticle amount. Moreover, in order to prevent oxidative degradation of the polymer chains a conventional antioxidant was introduced into the HIPE formulations and oxidative stability of the obtained poly-Pickering-HIPEs have been investigated by observing the change in mechanical properties.

Photocatalytic activity of the resulting poly-Pickering-HIPE composites was determined by investigating the kinetics of the heterogeneous photocatalytic degradation reaction of 4-nitrophenol (4-NP) and a kinetic expression, which can be used in the development of large-scale photocatalytic reactor has been obtained.

Keywords: emulsion templating, high internal phase emulsion (HIPE), Pickering-emulsion, poly-Pickering-HIPE, heterogenous photocatalytic degradation



1. GİRİŞ

Emülsiyonların gözenekli polimerlerin hazırlanmasında kullanılabileceği ilk kez 1962-63 yıllarında Bartl ve Bonin [1,2] ile 1973'te Lissant ve Mayhan'ın [3] yaptığı çalışmalar ile ortaya konmuştur. Daha sonra 1985 yılında Unilever araştırmacıları Barby ve Haq [4] yüksek iç fazlı emülsiyonlar (high internal phase emulsion, HIPE) hazırlayarak bu emülsiyonların sürekli fazının polimerleştirilmesi ile makrogözenekli yapıya sahip polimerler hazırlamış ve bu polimerlerin patentini almıştır.

HIPE'ler yüksek konsantrasyonlu emülsiyon sistemleridir. Bu tür emülsiyonlarda iç faz hacim oranı 0.74'ten fazladır. Bu değer iç fazın monodispers küresel damlacıklarının sürekli faz içinde sıkı paketlenmesi için gereken kritik konsantrasyon değeridir [5,6]. Bu tür emülsiyonların sürekli fazının polimerleştirilmesinin ardından iç fazın uzaklaştırılması ile açık hücreli yapıya sahip makrogözenekli polimerler elde edilir [7,8]. Bu polimerler Barby ve Haq'ın 1985 yılında aldıkları patente konu olan polimerlerdir ve HIPE'lerin sürekli fazının polimerizasyonu ile elde edildiklerinden 'poliHIPE' olarak adlandırılırlar [7,8]. PoliHIPE'lerin en belirgin özelliği hiyerarşik gözenek morfolojileridir. Bu morfoloji polimerizasyonun ardından iç fazın monodispers damlacıklarının uzaklaştırılması ile oluşan küresel boşluklar vasıtasıyla meydana gelir. Bu boşluklar hücre olarak tanımlanır ve bütün hücreler çok sayıda gözenek geçidi (veya koridor) ile birbirine bağlıdır [9].

PoliHIPE'ler diğer gözenekli polimer hazırlama yöntemleri ile elde edilen polimerlere kıyasla göreceli olarak daha düşük yüzey alanına sahiptir. Hazırlama koşullarına bağlı olarak poliHIPE'lerin yüzey alanı genellikle 3 ile 20 m² g⁻¹ aralığında değişir. Ancak uygun bir porojen (gözenek yapıcı) eklenmesi ile veya çapraz bağ yoğunluğunun artırılması ile yüzey alanını arttırmak mümkündür [10-12]. Yüksek gözenekli ve açık hücreli yapılarına bağlı olarak poliHIPE'ler oldukça düşük yoğunluktadır. Hücre boyutları ise karışıma hızı ve zamanına, emülgatör seçimi ve konsantrasyonuna [13,14] bağlı olarak genellikle 5 ile 100 µm aralığında değişir.

PoliHIPE'ler yüksek geçirgenlik, hiyerarşik gözenek yapısı ve gözenek boyutlarının kolay kontrolü gibi birçok avantaja sahiptir. Ayrıca bu polimerler monolit, film ve küre formlarında hazırlanabilir [15-19]. Bu nedenle de adsorpsiyon [20,21], iyon değişimi [22], kromatografi [23,24] ve doku mühendisliği [25,26] başta olmak üzere pekçok alanda kullanılabilir. PoliHIPE'lerin yukarıda sayılan bu alanlardaki kullanımını sadece gözenek morfolojilerine değil aynı zamanda kimyasal yapıları ile ısı ve mekanik özelliklerine de bağlıdır. Örneğin HIPE hazırlanmasında seçilen monomer(ler)e bağlı olarak hidrofilik veya hidrofobik karakterde poliHIPE'ler elde edilebilir. Seçilen monomer(ler) aynı zamanda kullanılacak polimerizasyon tekniğini belirler. Örneğin stiren (St) veya divinilbenzen (DVB) gibi vinilik monomerler kullanıldığında serbest radikalik polimerizasyon [4] ile emülsiyonlar polimerleştirilir. Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliHIPE'lerin hazırlanmasına örnek olarak ise David ve Silverstein'in diizosiyanat ve poli(ϵ -kaprolakton) kullanarak yaptıkları çalışma verilebilir [27]. Disiklopentadien (DCPD) veya norbornen (NBE) kullanıldığında ise halka açılması metatez polimerizasyonu (ring opening metathesis polymerisation, ROMP) ile emülsiyonların sürekli fazı polimerleştirilebilir [28-31]. Bu sayede polimer ana zincirinde ileriye yönelik fonksiyonlandırma işlemleri için doymamış grupların varlığı sağlanır. PoliHIPE'lerin birbiriyle bağlantılı açık hücreli yapısı pek çok uygulama alanında bu malzemelere kullanım potansiyeli sağlar. Bu nedenle de farklı alanlardaki ileriye dönük uygulamalar için polimer yapısının fonksiyonlandırmaya açık olması oldukça önemli bir parametredir [32,33].

PoliHIPE'lerin fonksiyonlandırmasında iki yöntem vardır; ilki fonksiyonel monomer(ler) ile kopolimerizasyon, diğer ise reaktif gruplar taşıyan poliHIPE yüzeyine polimer zincirlerinin aşılmasıdır [34-38]. Ancak poliHIPE'lerin fonksiyonlandırma işlemi için reaktif kısımlar sağlayan monomerlerin sayısı polar karakterlerinden ötürü sınırlıdır [36,39].

Yüksek oranda boşluk içeren poliHIPE'lerde malzemenin mekanik dayanımı polimer matrisin mukavemetine bağlıdır. Mekanik dayanımlarını arttırmak için ise yapıya esneklik ve sağlamlık kazandıran monomer(ler)in seçimi, çapraz bağlanma oranının artırılması, sürekli faza uygun bir takviyelendiricinin eklenmesi veya malzemenin yoğunluğunun artırılması gibi yaklaşımlar kullanılabilir [40]. Ancak bu yaklaşımlardan yoğunluğun artırılması çoğu uygulamanın düşük yoğunluk gerektirmesi sebebiyle tercih edilmez [38]. Monomer(ler)in seçimi ise elde edilen

polimer iskeletin mekanik dayanımını belirleyen temel parametredir. Örneğin yaygın olarak kullanılan St-DVB matrisi oldukça rijittir ve yapının kırılğan olmasına neden olur; zaten yüksek oranda boşluk içeren polimer en küçük darbe ile deforme olur [41]. DVB yerine daha esnek yapılu bir komonomer kullanıldığında mekanik özellikler önemli oranda iyileştirilebilir [42]. Bunun yanı sıra literatürde mevcut olan çalışmalardan bilindiği gibi halkalı yapıdaki DCPD monomeri ile hazırlanan HIPE'lerin ROMP ile polimerleştirilmesiyle oluşan poliHIPE'ler, yaygın olarak kullanılan St esaslı veya akrilik esaslı poliHIPE'lere kıyasla çok yüksek Young modülüne sahiptir [43]. Sürekli faza, faz ile uyumlu nanotaneçiklerin eklenmesi ise kompozit yapılu poliHIPE'lerin hazırlanmasına olanak sağlar. Bu durumda kullanılan nanotaneçikler monomer fazı ile çapraz bağlanma reaksiyonuna katılabilecek gruplar taşıyabilir [44] veya sadece fiziksel etkileşimler ile polimer matrisi içine dağıtılabılırler [45,46]. Nanotaneçikler ile takviyelendirilmiş kompozit yapılu poliHIPE'lerin hazırlanmasında bir diğer yaklaşım ise emülsiyon kararlılığının kolloidal parçacıkların su-yağ arayüzeyinde adsorplanması ile sağlandığı Pickering emülsiyonların kullanılmasıdır. Bu tür poliHIPE'ler kullanılan emülsiyon kalıplarından yola çıkılarak poli-Pickering-HIPE olarak adlandırılır [47]. Poli-Pickering-HIPE'ler ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin Arditty v.d. kararlılığın silika ve silanlanmış hidrofobik silika parçacıkları ile sağlandığı, iç faz hacim oranı %90'lara varan su-içinde-silikon yağı ve iç faz hacim oranı \geq %75 olan silikon yağı-içinde-su türündeki Pickering emülsiyonlar üzerinde çalışmıştır [48]. Colver ve Bon [49] yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o) türündeki Pickering emülsiyonunu kullanarak çapraz bağlı lateks parçacıkları ile kararlılığı sağladıkları monolit yapılu poli(divinilbenzen) polimerini üretmiştir. Daha sonra Bismark ve arkadaşları w/o Pickering emülsiyonunu silika nanoparçacıklarıyla modifiye ettikleri oleik asit ile hazırlamıştır [50,51]. Yaptıkları çalışmada, su hacim oranının 0.92 olduğu Pickering w/o emülsiyonlarının parçacık konsantrasyonu ile kararlılığını damlacık boyutu ve iç faz hacim oranının yüksek sınırları arasındaki iyi etkileşim ile sağlamıştır.

PoliHIPE'ler çapraz bağlı yapıları, çözücülerden etkilenmemeleri, düşük yoğunlukları, açık hücreli yapılarından kaynaklanan yüksek geçirgenlikleri nedeniyle sürekli akış sistemleri için ideal olmaları ve reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilmeleri nedeniyle kataliz uygulamaları için alternatif

malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalara Çetinkaya v.d.'nin rutenyum başlatıcısı için poliHIPE'leri destek malzemesi olarak kullanması verilebilir [52]. Diğer yandan konjuge poliHIPEler görünür ışık bölgesindeki dalga boylarını absorplayabilmeleri, uygun enerji seviyeleri ve morfolojik yapılarının sağladığı avantajlar ile heterojen fotokatalizör olarak da kullanılabilir [53]. Buna ek olarak 2013 yılında Zhang v.d. π -konjuge makro yapılı poliHIPE'leri geri dönüşümlü heterojen fotokatalizör olarak hassas reaksiyonların saflaştırılmasında kullanması için çalışmalar yapmıştır [54].

1.1 Tezin Amacı

Sunulan bu tez çalışması ile emülsiyon kalıplama yöntemi kullanılarak nanopartiküller ile birleştirilmiş kompozit yapıları poliHIPE'lerin hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla emülgatörler kullanılarak hazırlanan w/o türündeki HIPE'lerin sürekli fazının polimerleştirilmesi ile elde edilen klasik poliHIPE'lerden farklı olarak poli-Pickering-HIPE'ler hazırlanmıştır. Nanopartiküller ile kararlı kılınan Pickering-HIPE'lerin polimerleştirilmesiyle hazırlanan bu polimerler poliHIPE'lerin özel bir sınıfıdır. Bu malzemelerin klasik poliHIPE'ler ile karşılaştırıldığında emülgatör kalıntıları içermemesi, bileşimindeki nanopartiküllerin hem takviyelendirici görevi görmesi hem de türüne göre malzemeye farklı fonksiyonlar kazandırması veya ısı özelliklerini geliştirmesi gibi pek çok avantajı mevcuttur. Sunulan bu tez çalışmasında poli-Pickering-HIPE'lerin yukarıda sayılan avantajlarından ikisi birleştirilerek kullanılmıştır.

PoliHIPE'ler yüksek gözenekli yapılarından ötürü büyük oranda boşluklardan meydana gelen açık hücreli yapıları polimerlerdir. Bu nedenle de mekanik özellikleri oldukça zayıftır. Bu çalışmada nanopartiküller ile kararlılığı sağlanan Pickering-HIPE'lerin polimerleştirilmesiyle polimer iskeletinin mekanik olarak takviyelendirilmesinin yanı sıra, bu çalışma için tasarlanan nanopartiküller kullanılarak hazırlanan poli-Pickering-HIPE'lere fotokatalitik aktivite özelliği kazandırılması da planlanmıştır. Bunlara ek olarak oldukça kırılma ve tebeşirimsi bir yapıya sahip olan polistiren (PS) esaslı klasik poliHIPE'lerin aksine bu çalışmada HIP emülsiyonlarının hazırlanmasında sürekli faz olarak disiklopentadien (DCPD) monomeri seçilmiştir. Bunun nedeni DCPD'nin polimerleştirilmesi ile elde edilen poliDCPD polimerlerinin oldukça yüksek mekanik dayanıma sahip olmalarıdır.

Bu tez çalışmasında DCPD'nin sürekli faz olarak seçilmesindeki bir diğer neden ise bu monomerin hem serbest radikalik polimerizasyon ile hem de ROMP ile polimerleştirilebilen halkalı bir yapıya sahip oluşudur. Bu kapsamda hazırlanan Pickering-HIPE'lerin ROMP yöntemi kullanılarak polimerleştirilmesi ve böylece oluşan polimer ana zincirinde ileriye yönelik fonksiyonlandırma işlemleri için doymamış çifte bağlar oluşturulması da amaçlanmıştır.

PoliDCPD iskelet yapıları poli-Pickering-HIPE'lerin hazırlanması amacıyla w/o türündeki DCPD esaslı Pickering-HIPE'lerin kararlılığı, bu çalışma için tasarlanan ve sol-jel yöntemiyle sentezlenen poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) (PEG-blok-PPG-blok-PEG) polimerik grupları ile yüzeyi modifiye edilmiş TiO_2 (YM- TiO_2) nanopartikülleri kullanılarak sağlanmıştır.

Farklı oranlarda YM- TiO_2 nanopartikülleri ile hazırlanan poli-Pickering-HIPE'lerin morfolojik, mekanik ve ısıl özellikleri kullanılan nanopartikül miktarına bağlı olarak karakterize edilmiştir. Ardından elde edilen YM- TiO_2 nanopartikülleri ile birleştirilmiş kompozit yapıları poli-Pickering-HIPE'lerin fotokatalitik aktivitesi heterojen fotokatalitik bozunma deneyleri ile incelenmiştir. Sunulan bu tez çalışması ile poliHIPE'ler ilk defa fotokatalizör olarak kullanılmak amacıyla hazırlanmış ve etkinlikleri organik bir kirletici üzerinde denenmiştir.

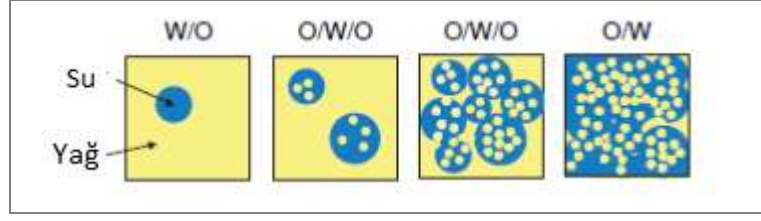
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Emülsiyonlar

Emülsiyonlar birbiriyle uyumsuz iki ya da daha fazla sıvıdan birinin diğeri içinde dağıtılması ile oluşan sistemlerdir. Bu sistemlerde akışkanlardan birisi diğeri içinde genellikle emülgatör olarak adlandırılan bir yüzey aktif madde varlığında dağılır. Dağılan faz dispers veya süreksiz faz olarak adlandırılırken damlacıkların içinde dağıldığı faz ise sürekli faz olarak tanımlanır. Emülsiyonların sınıflandırılması ise çoğunlukla sürekli ve dispers fazların (su ve yağ fazlarının) durumuna göre yapılır. Bunun dışında iç faz hacim oranına göre sınıflandırma da yapılmaktadır.

Sürekli ve dispers fazların durumuna göre sınıflandırmada emülsiyonlar klasik emülsiyonlar ve ters emülsiyonlar olarak gruplandırılır. Klasik emülsiyonlar yağ damlacıklarının su fazında dağılmasıyla oluşur. Bu tür emülsiyonlar su-içinde-yağ (oil-in-water, o/w) emülsiyonları olarak adlandırılır. Ters emülsiyonlar ise su damlacıklarının sürekli yağ fazında dağıtılmasıyla elde edilir ve yağ-içinde-su (water-in-oil, w/o) emülsiyonları olarak adlandırılırlar.

Su ve yağ fazlarından oluşan klasik ve ters emülsiyonların yanı sıra bir ön emülsiyonun ikinci bir sürekli faz içerisinde dağıtılması ile hazırlanan çoklu emülsiyon sistemleri de vardır. Bu tür emülsiyonlar ise su-içinde-yağ-içinde-su (oil-in-water-in-oil, o/w/o) ve yağ-içinde-su-içinde yağ (water-in-oil-in-water, w/o/w) olarak ikiye ayrılır. O/W/O türü emülsiyonlarda küçük yağ kürecikleri içeren su kürecikleri sürekli bir yağ fazında dağıtılmıştır. W/O/W türü emülsiyonlarda ise küçük su kürecikleri içeren yağ kürecikleri yine bir sürekli su fazı içinde dağıtılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Emülsiyonların sürekli ve dispers fazların durumuna göre sınıflandırması [55]

W/O/W türü çoklu emülsiyonlar iki adımda hazırlanır: ilk adımda monodispers konsantre w/o emülsiyonu lipofilik yüzey aktif madde eklenmesiyle hazırlanır. Ardından ikinci adımda, hazırlanan emülsiyon hidrofilik yüzey aktif madde içeren sulu faz içinde dağıtılır. W/O/W emülsiyonlarında elde edilen ürün klasik ve ters emülsiyonlardan farklı olarak daha küçük su damlacıkları içerir ve genellikle elde edilen emülsiyonlar damlacık yarıçapı eşit ve iyi sıralanmış koloidal bir yapı sergiler.

Emülsiyonlar iç faz hacim oranına göre yapılan sınıflandırmada ise düşük, orta ve yüksek iç fazlı emülsiyon (low, medium, high internal phase emulsion) olmak üzere üç grupta toplanır. Düşük iç faz emülsiyonlar (low internal phase emulsion, LIPE) iç faz hacim oranının toplam emülsiyon hacmine göre %34'ten daha az olduğu, orta iç faz emülsiyonlar (medium internal phase emulsion, MIPE) iç faz hacim oranının %34 ile %74 arasında olduğu emülsiyon sistemleridir [55]. Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (high internal phase emulsion, HIPE) ise iç faz hacim oranının toplam emülsiyon hacmine göre %74'ten fazla olduğu emülsiyonlardır. HIPE, MIPE ve LIPEler w/o ve o/w türünde hazırlanabilir. Ayrıca bu tür emülsiyonlar ikinci bir yağ veya su sürekli fazında dağıtılarak w/o/w ve o/w/o türündeki çoklu emülsiyonlar da elde edilebilir.

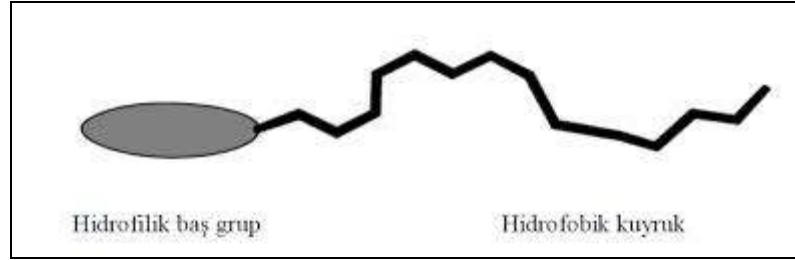
Yukarıda tanımlanan w/o ve o/w türündeki emülsiyonlar geleneksel olarak emülgatörler kullanılarak hazırlanabilir veya koloidal parçacıklar kullanılarak emülgatörsüz emülsiyonlar oluşturulabilir. Bu tür, emülgatör kullanılmadan koloidal partiküller ile kararlılığı sağlanan emülsiyonlar Pickering emülsiyonlar olarak adlandırılır. Pickering emülsiyonlar da yukarıda tanımlanan diğer tüm emülsiyon gibi o/w ve w/o türünde hazırlanabilir [45,56]. Pickering emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan koloidal partiküller yağ-su arayüzeyinde güçlü bir şekilde adsorplandıklarından dolayı oldukça kararlı emülsiyonlar oluşmaktadır. Bu tür emülsiyonlar koalesans ve Ostwald damlacık büyümesine karşı kararlılığın sağlanmasında, yüzey aktif maddeler ile hazırlanan emülsiyonlardan daha etkindir

[57,58]. Bunun nedeni, kolloidal partiküllerin sıvı-sıvı arayüzey alanını azaltması ve yağ-su arayüzeyinde adsorplanması için emülgatörlerden daha az enerji gerektirmesidir [57,59,60]. Parçacık kararlı emülsiyonlarda damlacıkların koalesansının çok uzun periyotlarda engellendiği deneysel çalışmalar ile de desteklenmektedir [57,60-65]. Ayrıca sıvı-sıvı arayüzeyin kararlılığı kolloidal parçacıklarla sağlandığında emülsiyonun hazırlanması sırasında ortaya çıkan zararlı ve toksik yüzey aktif maddelerin varlığı da engellenmektedir. Bu durum özellikle sağlık alanında kullanılan ürünlerde büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Emülsiyonların kararlılığını sağlamak için kullanılan klasik emülgatörler genellikle uzun zincirli yüzey aktif maddelerdir. Bunların yanı sıra amfifilik polimerler, lipitler ve proteinler gibi yağ-su arayüzeyinde kolayca adsorplanabilen ve yüzey gerilimini azaltan aktif moleküller de emülgatör veya koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır.

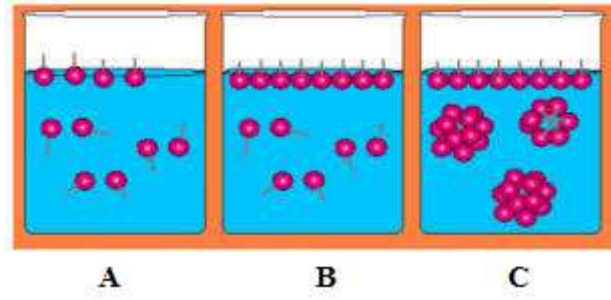
Yüzey aktif maddeler Şekil 2.2'de görüldüğü gibi hidrofilik baş ve hidrofobik kuyruk kısmından oluşur. Hidrofilik baş kısım suyu seven iyonik veya polar bir gruptur. Hidrofobik kuyruk kısmı ise uzun zincirli (genellikle 8-18 karbonlu) bir hidrokarbondur. Hidrokarbon zinciri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir. Yüzey aktif maddeler hidrofilik gruplarının kimyasal yapısına bağlı olarak iyonik, non-iyonik veya amfoterik olarak sınıflandırılır. İyonik yüzey aktif maddeler ise anyonik ve katyonik olmak üzere iki türdür. Katyonik yüzey aktif maddeler suda çözündükleri zaman hidrofobik grupları tarafından ortama katyonik bir tür verilir. Kuarterner amonyum tuzları en yaygın olarak kullanılan katyonik yüzey aktif maddelerdendir. Anyonik yüzey aktif maddelerin çözünmeleri ile ortama negatif yüklü bir anyon ve pozitif yüklü bir katyon verilir. Yüzey aktif özellik gösteren anyonik gruplardır. Bu tür yüzey aktif maddelere örnek olarak alkilbenzen sülfonatlar ve yağ alkolü sülfatları verilebilir. Suda çözünen non-iyonik yüzey aktif maddelerde hidrofilik karakterli iyonojenler mevcuttur. Bu gruplar sayesinde suda çözünme sağlanır. Bu tür non-iyonik yüzey aktif maddeler suda çözünen gruba bağlı türlere göre sınıflandırılır. Amfoterik yüzey aktif maddeler hem asidik hem de bazik gruplar içerir. Bunlarda molekülün yükü ortam pH'sine bağlı olarak değişir. Yukarıda sayılan bu yüzey aktif madde türlerinin yanı sıra suda çözünmeyen non-iyonik karakterli maddeler de emülsiyonlaştırıcı olarak görev yapabilir ve w/o ve o/w türü emülsiyonların hazırlanmasında yüksek aktivite gösterirler. Bu tür emülsiyonlaştırıcı maddelerin polaritesi suda çözünmeleri için yetersiz ama

emülsiyonlaştırma için yeterlidir. Yağ alkolleri suda çözünmeyen bu türden emülsiyonlaştırıcılara örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.2 : Yüzey aktif madde yapısı [66].

Bir yüzey aktif madde molekülü su içerisinde çözündüğünde hidrofilik grubu su ile kuvvetle etkileşirken hidrofobik kuyruk kısmı suyun dışına doğru itilir. Böylece yağ ve sudan oluşan bir sisteme suda çözünebilen bir yüzey aktif madde eklendiğinde hidrofilik kısımlar suya ve hidrofobik kısımlar yağa yönelenerek yağ-su arayüzeyinde adsorplanır. Hidrofilik ve hidrofobik kısımların karşıt fazlardaki çözünürlüğü düşük olduğundan bu moleküller tercihen çözünürlüklerinin daha yüksek olduğu faza yönelirler. Bir yüzey aktif madde molekülü çok düşük konsantrasyonda bile su-yağ sisteminde çözündüğünde sıvıların yüzey ve arayüzey özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirir ve yüzey enerjisini ve yüzey gerilimini büyük oranda azaltırlar. Çözünen yüzey aktif maddenin konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu (CMC) (Şekil 2.3) olarak adlandırılan kritik bir değeri aştığında, çözünen moleküller kümelenirler ve misel olarak adlandırılan yapıları oluştururlar. CMC'nin altında kararlı emülsiyonlar oluşmazken üzerinde oluşan misellerin sayısı artar. Bu nedenle CMC emülsiyon sistemlerinde kullanılan emülgatörlerin etkinliğinin bir göstergesidir ve kullanılan emülsiyon birleşimine ve sıcaklığa bağlı olan spesifik bir parametredir. Eğer hazırlanan bir emülsiyonda CMC düşük ise bunun anlamı kararlılığın daha düşük oranda emülgatör kullanılarak sağlanabileceğidir. Aksine CMC yüksek ise bu daha yüksek konsantrasyonda emülgatöre ihtiyaç duyulduğunun bir göstergesidir.

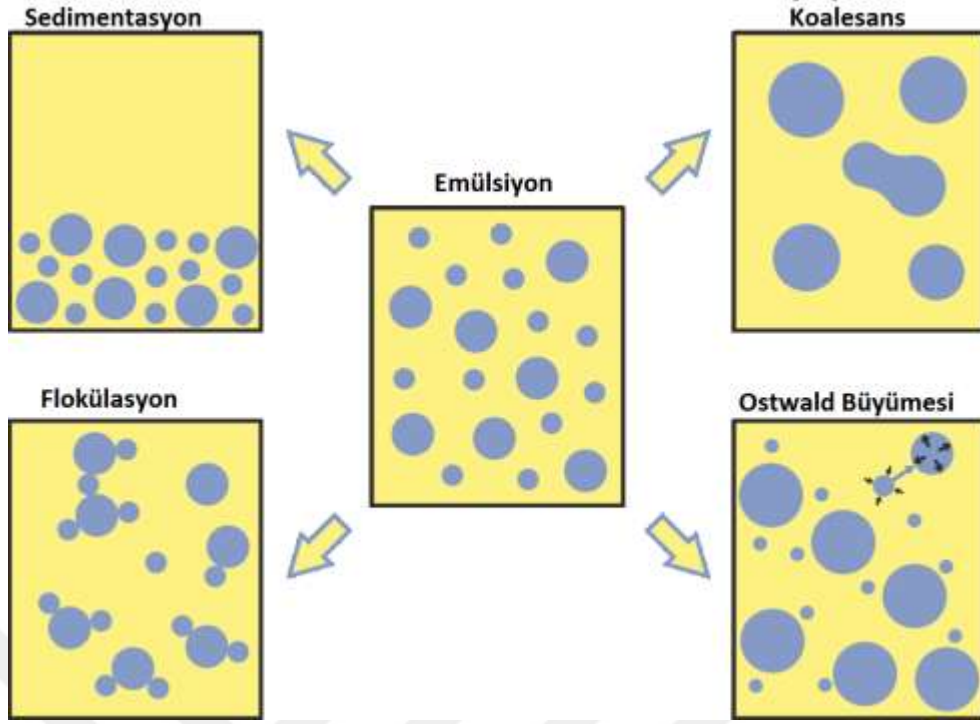


Şekil 2.3 : Kritik misel konsantrasyonunun oluşumu (A) Düşük emülgatör konsantrasyonu (B) Yüksek emülgatör konsantrasyonu (C) CMC konsantrasyonu [67].

Bir yüzey aktif madde molekülünü oluşturan hidrofilik ve lipofilik grupların arasında hidrofil-lipofil dengesi (hydrophilic-lipophilic balance, HLB) adı verilen bir denge mevcuttur. HLB ilk olarak Griffin [68] tarafından emülgatörlerin yüzey aktifliğinin kimyasal yapıları ile olan ilişkisini belirlemek amacıyla geliştirilmiştir. Bir emülgatörün hidrofilikliği arttıkça HLB değeri de artar.

2.2 Emülsiyon Kararlılığı

Emülsiyonlarda yağ içindeki su damlacıkları ya da su içindeki yağ damlacıkları oldukça büyüktür. Damlacık başına düşen yüzey alanı büyüklüğü fazla olduğundan her bir damlacık için gereken Gibbs serbest enerjisi yüksek negatif değerdedir ve entropiden gelen katkı ile telafi edilememektedir. Sistemin kararlılığı ortamdaki dispers fazın homojen dağılımı ile açıklanır. Emülsiyonlar termodinamik olarak kararsızdır, ancak kararlılık kinetik bir kavramdır. Kararlı bir emülsiyonda uzun bir zaman periyodunda damlacık sayısı, boyutu ve damlacıkların dağılımı değişmeden sabit kalmalıdır. Kararlılığın korunduğu bu periyot saniyelerle ifade edilebilen çok kısa sürelerden yıllara kadar uzayabilir. Bir emülsiyonda kararlılık sürekli ve dispers fazın yapısına, fazların hacim oranlarına, sürekli faz viskozitesine, fazlar arasındaki yoğunluk farkına, damlacık boyutuna, emülgatör türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Emülsiyonlarda kararlılığın bozulmasına ilişkin olaylar kremalaşma (sedimentasyon), flokülasyon, koagülasyon ve Ostwald damlacık büyümesidir. Faz ayrılması ve faz dönüşümü de bu olaylara eşlik eden veya bu olaylara bağlı olarak gerçekleşen diğer kararsızlaşma prosesleridir. Şekil 2.4'de bazı kararsızlık mekanizmaları verilmektedir.



Şekil 2.4 : Emülsiyonlarda görülen belirli kararsızlık mekanizmaları [69].

2.2.1 Kremalaşma ve Sedimentasyon

Kremalaşma ve sedimentasyon olayları yer çekimi ya da santrifüj gibi dış kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Her iki olayda da partiküllerin kararlılığını sağlayan Brownian hareketlerini aşan çekim kuvvetleri sistemde hız gradienti yaratır ve büyük damlacıklar fazlar arasındaki yoğunluk farkına bağlı olarak emülsiyonun üst veya alt kısmına doğru hareket ederek bu bölgelerde sıkı bir şekilde istiflenir ve bir tabaka oluşturur. Su-içinde-yağ türündeki dispers fazın yoğunluğunun sürekli fazından daha düşük olduğu emülsiyonlarda dağılan yağ damlaları emülsiyon yüzeyine doğru hareket ederek burada krema benzeri bir tabaka oluşturur. Bu olaya kremalaşma denir. Sedimentasyon olayı ise kremalaşmanın tam tersidir. Yağ-içinde-su emülsiyonlarında gözlenir. Bu tür emülsiyonlarda dağılan fazın yoğunluğu sürekli fazdan daha yüksek olduğundan hız gradienti emülsiyonun alt kısmına doğrudur ve emülsiyonun dibinde dispers faz damlacıklarının birleşmesiyle bir tabaka oluşur [71]. Kremalaşma ve sedimentasyon olayları fazların yoğunluklarına bağlı olduğu kadar sürekli fazın viskozitesine, damlacıkların yarıçapına ve damlacıkların ağırlığına da bağlıdır. Her iki olay da sistemin niteliği ve enerjisi değişmedikçe yüksek emülgatör konsantrasyonu ile belli bir dereceye kadar önenebilir. Sedimentasyon olayı

emülsiyona elektrolitler ve su ile karışabilir çözücüler eklenerek önlenebilir. Her iki olay da geri dönüşümlüdür. Çalkalama gibi mekanik bir etki ile sistem eski haline dönebilir. Faz yoğunlularının eşit olduğu emülsiyon sistemlerinde kremalaşma ve sedimentasyon gözlenmez.

2.2.2 Flokülasyon

Flokülasyon, sistemin damlacık boyutunda hiçbir değişiklik olmadan damlacıkların topaklaşmasıyla daha büyük birimler oluşturmasından kaynaklanır. Bu olay fazların arayüzeyindeki kararlılığı sağlayan tabaka parçalanmaksızın meydana gelir. Emülsiyonda bu durumun görülmesinin sebebi Van der Waals etkileşimleridir. Damlalar arasındaki etkileşim kuvvetlerinin zayıf veya güçlü olmasına bağlı olarak flokülasyon olayı tersinir ya da tersinmez olabilir. Partiküller arasındaki çekim kuvvetlerinin yüksek, itme kuvvetlerinin zayıf olduğu durumlarda dispers faz damlacıkları arasındaki mesafenin giderek azalması nedeniyle damlacıklar bir araya gelir ve flokülasyon olayı gerçekleşir. Flokülasyon olayı ile damlacıklar bir araya gelerek topaklar oluşturduğundan ve oluşan bu topakların boyutu damlacık boyutundan daha büyük olduğundan kremalaşma olayı da tetiklenir. Flokülasyonu engellemek için uygulanan yöntemlerden bir tanesi emülsiyona iyonik karakterde bir yüzey aktif madde eklenerek elektrostatik kararlılığın sağlanmasıdır. Böylece Van der Waals etkileşimleri yenilebilir. Diğer bir etkili yöntem ise sterik kararlılaştırma işlemidir. Bu durumda iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılır.

2.2.3 Ostwald Büyümesi

Ostwald büyümesi dağılan faz damlalarının çözünürlüğünün sınırlı olmasından kaynaklanır. Bu olay sürekli fazda dağılmış iki damlanın çarpışması ve birisi çarpışan damlalardan daha büyük diğeri daha küçük olan iki yeni damla oluşturması ile ortaya çıkar. Damlaların çarpışması ile oluşan küçük damlaların sürekli fazdaki çözünürlüğü daha fazladır. Bu nedenle de büyük damlaların çarpışması ile sürekli olarak çözünürlüğü daha yüksek olan yeni damlacıklar oluşur. Çözünürlüğü yüksek olan bu damlacıklar ise sulu faza difüzlenir ve burada bulunan büyük damlacıklar üzerinde yeniden yoğunlaşırlar. Sonuç olarak Ostwald büyümesi ile emülsiyonun damlacık boyutu giderek artar. Bu olay teorik yönden bakıldığında bütün damlacıkların birbiri üzerinde yoğunlaşması ve tek bir damla oluşturması ile sonuçlanmalıdır. Ancak artan damlacık boyutu ile birlikte büyüme hızı azaldığı için

pratikte belirli bir boyuta ulaşana kadar devam edebilir. Ostwald büyümesi sulu fazdaki çözünmüş damlaların difüzyon katsayısına ve belirlenen zaman periyodunda damla boyutlarının artması veya azalması sırasındaki kritik yarıçapa bağlıdır. Emülsiyonlarda Ostwald büyümesi farklı yaklaşımlarla azaltılabilir [71-73]. Örneğin sürekli fazda çözünmeyen ikincil bir dispers faz eklenmesi ile küçük boyutlu damlacıkların sulu fazdaki çözünürlüğü azaltılabilir.

2.2.4 Koalesans

Koalesans, iki ya da daha fazla damlacığın birleşmesi sonucunda daha büyük tek bir damla haline gelmesi durumudur. Koalesans sırasında arayüzeydeki sıvı film incelik ve daha sonra parçalanır. Van der Waals kuvvetlerinin güçlü olduğu durumlarda bu kuvvetler damlacıkların dağılmasını engeller ve bunun sonucunda yüzeyde ya da arayüzey filminde düzensiz dalgalanma görülür. Oluşan bu düzensiz dalgalanmalar koalesansın oluşumunu tetikleyen önemli kuvvetlerdir.

2.2.5 Faz Ayrımı

Faz ayrımı emülsiyon sistemlerindeki iki fazın birbirinden tamamen ayrılması durumudur. Faz ayrımı olayı çalkalama veya karıştırma gibi mekanik etkiler ile tekrar kararlı hale getirilemeyen tersinmez bir olaydır. Yağ-içinde-su emülsiyonlarında, emülsiyonun hacimce %74'ten daha yüksek oranda yağ fazı içermesi durumunda yağ damlaları bir araya gelerek emülsiyonun ayrılmasına neden olur. Emülsiyondaki damlacıkların optimum büyüklükte ve düzenli olması, su-yağ hacim oranlarının uygun olması ve dispers fazın viskozitesinin çok yüksek olmaması faz ayrılması durumunu engelleyen parametrelerdir.

2.2.6 Faz Dönüşümü

Emülsiyonların çok yüksek kayma hızına veya ısıtma-soğutma çevrimine maruz kalması durumunda faz dönüşümü olayı görülebilir. Örneğin sıcaklığın arttırılması ile o/w türündeki bir emülsiyon zamanla w/o emülsiyonuna dönüşebilir. Bu olay faz dönüşümü olarak tanımlanır. Kısacası faz dönüşümü, bir emülsiyonun sürekli ve dispers fazlarının yer değiştirmesidir. Faz dönüşümüne emülsiyon sistemine elektrolit eklenmesi, sıcaklığın veya ortam pH'sinin değiştirilmesi gibi etkenler sebep olduğunda bu olay geçici faz dönüşümü, faz oranının değişmesi neden

olduğunda ise yıkıcı faz dönüşümü olarak tanımlanır. Geçici faz dönüşümleri tersinir olaylar iken yıkıcı faz dönüşümü tersinmezdir.

Emülsiyonlarda sıcaklığın değişmesi ile oluşan faz dönüşümü sıklıkla görülür. Su- içinde-yağ emülsiyonları artan sıcaklık ile beraber yağ- içinde-su emülsiyonlarına dönüşür. Bunun tam tersi yağ- içinde-su emülsiyonları sıcaklığın azaltılması ile su- içinde-yağ emülsiyonlarına dönüşür. Bu dönüşümlerin olduğu üç fazlı bölgenin orta noktasındaki sıcaklık faz dönüşüm sıcaklığı (phase inversion temperature, PIT) olarak adlandırılır. Kalsik ve ters emülsiyon sistemlerinde faz dönüşümü emülsiyon kararlılığının bozulması yönünden kritik bir öneme sahiptir. Ancak çoklu emülsiyon sistemlerinde istenilen bir durumdur ve geçiş basamağı görevi görür.

2.3 Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu prosesi, süspansiyon polimerizasyonu prosesi ile yığın ve çözelti fazlarında gerçekleştirilen serbest radikalik polimerizasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında önemli kinetik ve teknolojik avantajlara sahiptir. Bu avantajlardan en önemlileri polimerizasyon ortamının çoğunlukla su olmasından ötürü insan ve çevre açısından risk oluşturmaması, ortam viskozitesinin düşük olmasından ötürü proses sırasında ısı ve kütle transferinin kolaylıkla sağlanması, yüksek polimerizasyon hızında yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılabilmesi ve düşük sıcaklıklarda çalışılması olarak sınıflandırılabilir. Emülsiyon polimerizasyon prosesi, elde edilen lateks ürün doğrudan kullanılacaksa avantajlıdır, aksi takdirde proses bileşenlerinin sayısının çok fazla olmasından ötürü ürün saflığının düşük olması bir dezavantaj yaratır.

Klasik bir emülsiyon polimerizasyonu sisteminin temel bileşenleri dispersiyon ortamı (genellikle su), monomer(ler), emülgatör (ve yardımcı emülgatör), başlatıcı ve diğer katkılardır. Emülsiyon polimerizasyonu sistemleri sınıflandırılırken sistemi oluşturan bu temel bileşenler göz önünde bulundurulur. Bu nedenle de emülsiyon polimerizasyonu proseslerinde sistemin çeşitliliği seçilen monomere, emülgatöre ve başlatıcıya göre değişmektedir.

Monomere göre sınıflandırma: Monomerin yapısına göre yspılan ilk sınıflandırma Medvedev, Khomikovskii ve arkadaşları tarafından kollodial kararlılık ve monomer-polimer parçacıklarının şekli hakkındaki kendi deneysel sonuçları ve literatür

taramaları dikkate alınarak belirlenmiştir. Bu sınıflandırmada monomerlerin sudaki, sulu çözeltilerdeki ve emülgatör çözeltilerindeki çözünmelerinin aynı zamanda çözünme hızlarının karşılaştırılması göz önüne alınmıştır. Medvedev, Khomikovskii ve arkadaşları yaptıkları çalışmalara dayanarak monomerleri üç gruba ayırmıştır. İlk grup sudaki çözünürlüğü yüksek olan monomerlere ilişkindir. Sudaki çözünürlüğü yüksek olan bir monomer suda çözünebilir peroksit varlığında kullanıldığında polimer oluşumu monomer ve peroksit içeren sulu çözeltide başlamaktadır. Eğer proses emülgatörün misellerinde görülürse polimerleşme hızı daha yavaş olur [74]. Polimerizasyon, makromoleküllerden oluşan polimer-monomer parçacıklarında ilerlediği zaman sulu çözeltilerinde çökme olayı yüzey aktif moleküller tarafından kontrol altına alınır. Monomerlere göre ikinci sınıflandırmada ise sudaki çözünürlüğü %1-3 oranında olan monomerleri içerir. Polimerizasyon sulu çözeltide ya da emülgatör misellerinde başlar ve misel ya da sulu çözeltilerde çökelmiş makromoleküller şeklinde olan polimer-monomer parçacıklarında devam eder. Üçüncü grup ise suda kısmen çözünen monomerleri içerir. Kullanılan başlatıcının yapısını dikkate almadan polimerizasyon emülgatörün misellerinde başlar ve polimer-monomer parçacıkları misel şeklinde görülür. Sadece monomerde çözünen başlatıcı varlığında ilerleyen emülsiyon polimerizasyonlarında proses emülgatörün misellerinde başlar. Bu miseller monomer ve peroksit başlatıcısını içerir [75].

Kullanılan emülgatör çeşidine göre sınıflandırma: Bu sınıflandırmanın ilk grubunu emülgatör içermeyen emülsiyon sistemleri oluşturur. İkinci grup kritik misel konsantrasyonundan daha düşük oranda emülgatör içeren emülsiyon polimerizasyonu sistemleri, üçüncü grup ise iyonik yüzey aktif maddelerin kullanıldığı sistemlerdir. Emülsiyon polimerizasyonunda farklı emülgatörlerin kullanımının polimerizasyon mekanizmasına etkisi hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda farklı emülgatör kullanımı için en temel fark emülsiyonun kararlılığını sağlama mekanizmasıdır. Örneğin emülgatör kullanılan emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde kararlılık başlatıcı ve emülgatörün yüzey yükü ile sağlanırken emülgatör kullanılmayan parçacık kararlı emülsiyon sistemlerinde kararlılık sadece başlatıcının yüzey yükü sağlanır.

Başlatıcıya göre sınıflandırma: Bu sınıflandırma sistemi dört grupta incelenir. İlk grup suda çözünebilir başlatıcılı sistemlerdir. Bu sistemde serbest radikaller sadece su fazında görülür. Serbest radikaller hem miseller hem de polimer-monomer

parçacıkları tarafından yakalanır. Ayrıca oligomerik radikallere de dönüşebilir. Suda ve monomerde çözünebilen başlatıcı içeren sistemler ikinci sınıflandırmayı oluşturur. Bu sistemin ayırıcı özelliği ise başlatıcının, emülsiyon sisteminin farklı fazlarındaki değişen dekompozisyon hızlarıdır. Suda çözünmeyen başlatıcılı sistemler ise diğer sınıflandırmayı oluşturur. Burada serbest radikaller sadece emülsiyon damlalarında görülür. Redoks başlatıcılı sistemlerde ise indirgen bileşen ya emülgatörün kendisi ya da reaksiyon ürünlerinden birisidir. Redoks başlatıcılı sistemlerin en belirgin özelliği başlama adımının emülgatörün bulunduğu, polimerizasyon karakteristiğini belirleyen yüzey katmanlarında görülmesidir.

2.3.1 Emülsiyon Polimerizasyon Prosesi

Klasik emülsiyon polimerizasyonu prosesi sudaki çözünürlüğü çok düşük olan monomerlere uygulanır. Monomer(ler)in polimerizasyonu dispers ortamda gerçekleşir. Dispers ortam olarak genellikle su tercih edilir. Monomerler su fazında, emülgatörler varlığında homojen olarak dağıtılır. Kullanılan polimerizasyon başlatıcıları ise suda çözünebilen türlerdir. Emülsiyon polimerizasyonlarında genellikle monomerin ağırlıkça %0.5-5.0 oranında emülgatör kullanılır. Bir yağ içinde su emülsiyonunda dispers faz olarak kullanılan su miktarı monomerin yaklaşık dört katı kadar olabilir.

Kullanılan emülgatör miktarı CMC değerini aştığında ve belirli bir değere ulaştığında emülgatör molekülleri sıralı moleküler agregatlar formunda kümelenir. Bu durumda hidrofobik kısımlar oluşan agregatların içine, hidrofilik kısımlar ise dışına, yani su fazına doğru yönelmiştir. Oluşan bu agregat kümeleri miseller olarak adlandırılır. Seyreltik çözeltilerde 20-100 tane yüzey aktif madde molekülünün assosiyasyonu ile oluşan miseller küresel yapıdadır. Misellerin yarıçapı yaklaşık 3.5 nm civarındadır ve bunlar izole reaksiyon bölgeleri olarak davranırlar. Misellerin boyutları monomerlerin eklenmesiyle 4.5-5 nm civarına kadar belirgin bir artış gösterir. Ortamdaki monomer damlacıklarının yarıçapı ise oluşan misellerden daha büyüktür. Polimerizasyon monomer damlacıklarında değil sadece misellerde gerçekleşir. Monomer damlaları misellerin içinde devam eden çoğalma reaksiyonları için monomer rezervi görevi görür. Monomer birimlerinin damlalardan misellere aktarılması su fazı üzerinden difüzyon yolu ile gerçekleşir.

Emülsiyon polimerizasyonu prosesinde parçacık çekirdeklenmesini açıklamak için birçok mekanizması geliştirilmiştir. Parçacık çekirdeklenmesini açıklamada kullanılan ilk mekanizma Harkins ve Smith ve Ewart tarafından **misel çekirdeklenmesi** ya da **heterojen çekirdeklenme** olarak adlandırılmıştır [76]. Bu mekanizmanın temeli reaksiyon karışımına başlatıcı eklenmesi ile su fazında oluşan serbest radikallerin monomer-misel konfigürasyonuna difüzyonuna difüzyon ve polimer parçacık çekirdeklenmesini başlatmak için ortam sağlamasıdır. Diğer bir deyişle miseller hidrofobik monomer ve suda çözünen başlatıcının bir araya gelmesi için izole bir ortam oluşturur. Polimerizasyon, suda sınırlı oranda çözünen monomerlerin başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerle reaksiyonu ile oligomerik radikallerin meydana gelmesi sonucunda başlar: oligomerik radikaller kritik zincir uzunluğuna ulaştığında (genellikle iki monomer birimi kadar) monomer-şişirilmiş misellere difüzyon eğilimine sahip olur ve misellerin içindeki monomerler ile reaksiyon vererek büyümeyi sağlar. Misellerin yok olması ile misel çekirdeklenmesi sona erer.

Parçacık çekirdeklenmesini açıklamak için misel çekirdeklenmesinden farklı olarak başka mekanizmalar da mevcuttur. Bunlardan birisi **homojen çekirdeklenme**dir. Homojen çekirdeklenme mekanizmasında çekirdeklenme sürekli su fazında görülür. Serbest radikaller su fazında oluşur ve bu fazda sınırlı oranda çözünen monomerler ile reaksiyona girerek suda çözünmedikleri limite kadar oligoradikalleri oluşturur. Bu limit değeri ulaştığında oligoradikaller çöker. Bu durumda çöken partiküllerin kolloidal stabilitesi, partikül yüzeyinde adsorplanarak bir kabuk yapısı oluşturan emülgatörler tarafından sağlanır.

Feeney, Napper ve Gilbert homojen çekirdeklenmeye benzer bir başka çekirdeklenme mekanizması üzerinde çalışmışlardır [77]. Bu çekirdeklenme mekanizmasında parçacık şekillenmesi sırasındaki parçacık boyut dağılımının koagülasyona sebep olan asimetric bir dağılıma sahip olduğunu görmüşler ve bu çekirdeklenme mekanizmasına **koagülatif çekirdeklenme** adını vermişlerdir. Koagülatif çekirdeklenme mekanizmasında oluşan partiküller sadece düşük konsantrasyonlu monomer moleküllerini adsorplar. Daha sonra yeterli miktarda monomer absorplanarak lateks parçacıkları oluşur.

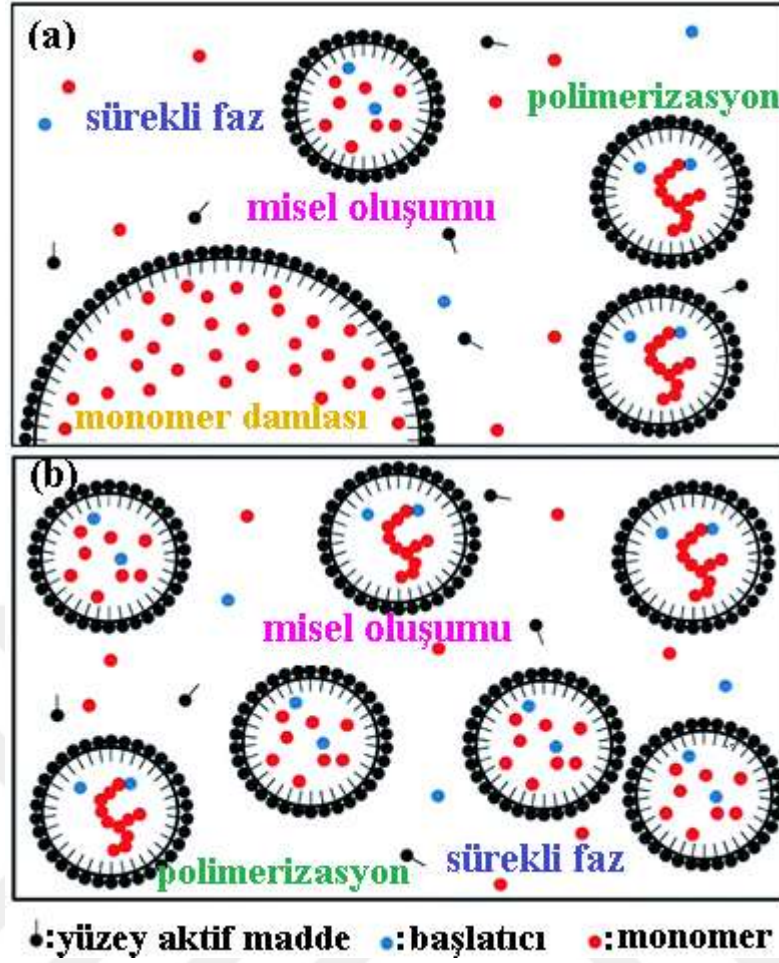
Parçacık çekirdeklenmesindeki diğer bir mekanizma ise **damlacık çekirdeklenmesidir**. Bu mekanizmada su fazında oluşan radikaller emülsiyon

damlacıklarında parçacık oluşturur ve oluşan parçacıklar çoğalır. Emülsiyonun kararlılığı emülgatörün polimer partiküllerinin yüzeyi ve monomer damlacıkları tarafından adsorpsiyonu ile orantılıdır.

Emülsiyon polimerizasyonu kendi içerisinde mini, mikro ve makroemülsiyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılır (Şekil 2.5). Bu prosesler kendi aralarında polimerizasyon kinetiği, ilerleme mekanizması ve parçacık çekirdeklenmesi yönlerinden farklılıklar gösterir. Bunun en temel sebeplerinden birisi başlangıç koşulları arasındaki farklılıktır. Bu koşullar parçacık çekirdeklenmesini ve polimerizasyonun ilerleyişini önemli ölçüde etkiler. Örneğin klasik emülsiyon polimerizasyonunda baskın olan parçacık çekirdeklenmesi misel çekirdeklenmesidir. Ancak mini ve mikroemülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde çekirdeklenme oldukça farklı bir mekanizma ile gerçekleşir.

Emülsiyondaki monomer damlacıkları çok küçük damlacık yüzey alanına sahip olduklarından parçacık çekirdeklenmesine bir katkıda bulunmaz. Yoğun bir homojenizasyonun ardından mikron altı boyutundaki monomer damlacıkları hidrofobik kısımlar içermelerine rağmen düşük molekül ağırlıklı bileşenler, toplam monomer damlacıklarının yüzey alanı sürekli faz olan su fazıyla tamamen bir etkileşime geçecek kadar büyüdüğünde baskın parçacık çekirdeklenmesi halini alır. Burada parçacık çekirdeklenmesi radikalleri yakalayacak hale gelir. Düşük molekül ağırlıklı hidrofobik kısımlar osmotik basıncın emülsiyona etkisi üzerinde kararlılık sağlayıcı olarak kullanılır. Böylelikle monomer moleküllerinin küçük damlalardan büyük damlalar yaratması gecikir. Bu yöntem miniemülsiyon polimerizasyonu olarak adlandırılır. Bu yöntemin en önemli avantajı yüksek derecede suda çözünmeyen monomerlerin ve diğer katkıların da kullanılabilmesidir. Bunun nedeni damlacık polimerizasyonu ile bütün bu bileşenlerin su fazı boyunca taşınmasına gerek duymamasıdır.

Beyaz renge sahip geleneksel emülsiyon yönteminin aksine mikroemülsiyon damlacıkları daha transparan ya da yarı saydam bir sistem içerir. Oluşan bu damlacıkların yapısı termodinamik açıdan kararlıdır. Ayrıca oldukça büyük yağ-su arayüzey alanına sahiptir (yaklaşık $10^5 \text{ m}^2 \text{ dm}^{-3}$). Oluşan kararlı polimer parçacıkları ayrı ayrı (her parçacık başına) çok az miktarda polimer zincirinden oluşur. Bu duruma ne klasik emülsiyonda ne de miniemülsiyonda rastlanır.



Şekil 2.5 : Klasik emülsiyon (makroemülsiyon) polimerizasyonu, (b) mikroemülsiyon polimerizasyonu.

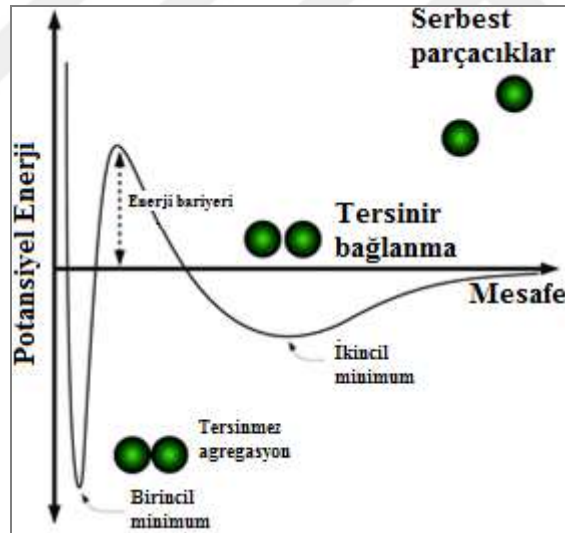
2.3.2 Emülsiyon Polimerizasyonunun Kararlılığı

Emülsiyon polimerizasyonu ile oluşan kolloidal dispersiyonlar sürekli sulu fazda yüksek oranda mikron altı boyuttaki hidrofobik parçacıkları içerir. Oluşan bu kolloidal sistem polimer ve suyun yapıları arasındaki uyumsuzluktan dolayı termodinamik olarak kararlı değildir. Bunun bir sonucu olarak oluşan birçok latekste polimer parçacıkları koagülasyon oluşturur ve böylece parçacık-su arayüzey alanı azalır. Buna ek olarak monomer-şişmiş parçacıklar da polimerizasyon sırasında kolloidal kararlılıklarını yitirerek diğer parçacıklar ile flokülasyon gerçekleştirebilir. Bu durum özellikle yüzey aktif madde kullanmadan gerçekleştirilen emülsiyonlarda karşılaşılan önemli bir zorluktur.

Elektrostatik Etkiler: : Emülsiyon polimerizasyonunun kolloidal kararlılığı büyüyen polimer partiküllerinin yüzeyine yüzey aktif maddenin ve/veya koruyucu kolloidlerin

adsorpsiyonu ile sağlanmaktadır. Toplam potansiyel enerji Van der Waals çekim kuvvetleri ile elektrostatik itme kuvvetleri arasındaki rekabetin bileşkesinden meydana gelir. İki yük arasında çok kuvvetli itmeler birbirine yaklaşan atomların orbitallerinin çakışmasıyla meydana gelir ve bu itmeler Born itmesi olarak adlandırılır. Burada iki yük arasındaki mesafe atomik boyutlardadır. Derjaguin, Landau, Verveij ve Overbeek (DLVO) kolloidal kararlılık ile ilgili bir teori geliştirmiştir. Geliştirdikleri bu teori kolloidal parçacıkların arasındaki etkileşim ve agregasyon davranışını anlatmada yapı taşı olmuştur.

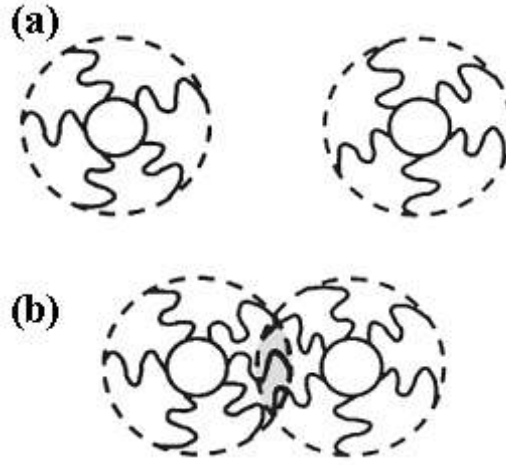
DLVO etkileşimlerinin potansiyel enerji profili Şekil 2.6'da verilmektedir. Burada düşük tuz konsantrasyonlarında ya da yüksek yüzey yük yoğunluklarında parçacıklar, çift katman katkısı hakim olan etkileşimler gibi kuvvetler tarafından itilir. Yüksek tuz konsantrasyonlarında ya da düşük yüzey yük yoğunluklarında ise hakim olan etkileşim van der Waals kuvvetidir. Ara değerlerde ise maksimum seviyeye doğru enerji profili görülür ve aradaki mesafe Debye uzunluğu (λ^{-1}) ile kıyaslanır.



Şekil 2.6 : DLVO teorisine göre potansiyel enerji ile partiküller arası mesafenin değişimi [79].

Sterik etkileşimler: Elektrostatik kararlılık mekanizmasına ek olarak lateks parçacıklarının kararlılığı hidrofilik polimerlerin kullanımı ile de sağlanabilir. Bu durumda kolloidal parçacıkların etrafında kimyasal olarak aşılınmış (graft edilmiş) veya adsorplanmış polimer zincirleri vardır. Bu polimer zincirleri birbirine yaklaşılmaya çalışan parçacık çiftlerinin arasında sterik bir engel oluşturur. Bu

durumda lateks parçacıklarının koagülasyonu sterik kararlılık mekanizması ile engellenmiş olur. Sterik kararlılık mekanizması Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 : Kolloidal parçacıkların etkileşimi (a) uzak iki parçacığın etkileşimi (b) çakışan iki parçacık [78].

Mekanik kararlılık: Kayma kuvveti heterojen reaksiyonlu sistemlerde etkin karıştırma ve ısı transferini sağlamak için kullanılır ve aynı zamanda lateks parçacıklarının polimerizasyon esnasındaki kolloidal kararlılığını da sağlar. Kayma kuvveti hız gradienti ve viskozite ile doğru orantılıdır. Viskozitenin değeri ise sürekli fazda dispers olmuş parçacık boyutu ile ilişkilidir. Bu durum kolloidal dispersiyonlar için kararlılık ve kararsızlık sınırlarını belirlemede kullanılır.

2.4 Gözenekli Polimerler

Gözenekli polimerler gözenek boyutlarına göre sınıflandırılır. Mikro gözenekli polimerler gözenek boyutu 2 nm’den az olan, mezo gözenekli polimerler gözenek boyutu aralığı 2 ile 50 nm olan ve makro gözenekli polimerler ise 50 nm’den daha büyük gözenek boyutuna sahip polimerlerdir. Gözenekli polimerlerin hepsi iyon değişimi ve sıvı kromatografi uygulamalarında kullanılır. Diğer taraftan boyut spektrumu, polimer köpüğü gibi uygulama alanları da vardır.

2.4.1 Gözenekli Polimerlerin Üretim Yöntemleri

2.4.1.1 Dondurarak Kurutma Yöntemi

Dondurarak kurutma yönteminde rastgele gözenek boyut dağılımına sahip polimerler elde edilir. Bu yöntemde genel olarak kalıp içindeki çözelti soğuk banyoya batırılır ya da soğuk bir hazneye konulur. Daha sonra çözelti buz çekirdeklenmesi şeklini alır ve buz kristalleri rastgele bir yol ile büyür. Ardından dondurulan malzeme kurutulur.

Uygulanan işlem sonucunda düzensiz gözenek yapısına sahip malzeme ortaya çıkar. Hidrofilik gözenekli polimerler sulu polimer çözeltilerinin dondurulması ve ardından dondurarak kurutulması ile hazırlanır. Dondurarak kurutma yönteminde polimer-çözücü sisteminin ve su fazının homojenizasyonu emülsiyonun şekline bağlıdır [80,81]. Emülsiyonunun sürekli fazı polimerce zengin iken dispers fazı oluşturan sudur. Emülsiyonda bulunan çözücü ve su ani bir şekilde dondurulur. Donan çözücü ve su dondurarak kurutma yöntemi ile ortamdan uzaklaştırılır, polimerin katılaşması ile gözenekli bir yapı elde edilir. Bu yöntem ile elde edilen polimer büyük gözenekli ve kalın duvarlı bir yapıya sahiptir.

2.4.1.2 Gaz Köpürtme Yöntemi

Gaz köpürtme işlemi ile gözenekli polimer eldesinde karbondioksit (CO₂) ya da azot (N₂) gibi inert gazlar kullanılır. İntert gazlar süperkritik bölgeye geldiklerinde şişirme ajanı gibi davranıp polimerik yapıdaki gözenekleri oluşturur [82-84]. Elde edilen polimer açık gözenekli morfolojik yapıya sahiptir ve gözenek boyutu çok küçüktür. Bu işlemin koşullarını değiştirerek farklı özelliklere sahip yapılar hazırlanabilir [85]. Gaz köpürtme yönteminin avantajları arasında çözücüye ihtiyaç duyulmaması, atık malzeme oluşma riskinin azalması ve işlem sırasındaki düşük işleme sıcaklıkları sayesinde polimerin bozunmasının önlenmesi sayılabilir.

2.4.1.3 Partikül Uzaklaştırma Yöntemi

Partikül uzaklaştırma işlemi çözücünden dökme, sıkıştırarak kalıplama ya da gaz köpürtme gibi diğer işlemlerle birleştirilerek uygulanabilir. Bu işlemde tuz, şeker ya da özel olarak hazırlanmış kürecikler polimer içinde çözüldükten sonra katılaşmanın ardından gözeneklilik oluşturması için yapıdan uzaklaştırılır. Partikül uzaklaştırma işleminin en büyük avantajı birbiriyle bağlantılı ve büyük gözeneklere sahip bir morfolojisinin elde edilmesidir. Dezavantajı ise proses sonrasında ortamda kirleticilerin kalma olasılığının yüksek olmasıdır.

2.4.1.4 Fiber Bağlama Yöntemi

Fiber bağlama yöntemi ile gözenekli polimer eldesinde sarma, keçeleştirme ve bağlama işlemleri sırasıyla uygulanır [86-88]. Belirli boyut, uzunluk ve çaptaki fiberler atmosfer ortamında indirgenerek gözenekli polimerleri oluşturur. Kısa fiberler kalıplanarak uzun fiberler ise örülerek işlemde geçirilir. Son olarak uygulanan bağlama işlemi ile gözenekli yapı elde edilir. Kısa fiberler düzgün

şekilde sıralanabilirken uzun fiberler daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Uzun fiberlerin mekanik dayanımı kısa fiberlerden elde edilen gözenekli polimerlerden daha yüksektir. Bu yöntem ile hazırlanan gözenekli polimerlerin dayanımı oldukça yüksektir.

2.4.1.5 Eriyik Bazlı Teknolojiler

Eriyik bazlı teknolojiler yöntemi makrogözenekli polimer eldesinde kullanılır. Bu yöntemde polimer eriyik belirli bir sıcaklık ve basınç altında kalıp boşluklarına gönderilir. Ardından soğuma işlemi ile eriyik katılaşmaya başlar. Daha sonra kalıp kaldırılarak gözenekli polimer elde edilir.

2.4.1.6 Faz Ayrımı Yöntemi

Faz ayrımı işlemi ile gözenekli polimer eldesinde homojen polimer çözeltisi, polimeri çözmeyen bir çözücünün olduğu bir ortamda bulunur. İki fazın arayüzeyinde çözücü ile çözücü olmayan madde arasında bir dönüşüm gözlenir. Polimer çözeltisi ince film gibi hazırlanır ve polimeri çözmeyen sıvıya daldırılır. Böylece çözücü değişimi işlemi gerçekleşir. Bu işlem aynı zamanda polimer çözeltisinin döküm yöntemi ile polimeri çözmeyen sıvı banyosuna daldırılması ile gerçekleştirilebilir. Çözücü dönüşümünden elde edilen ürün polimerce zengin fazda ya da polimerin az bulunduğu fazda olabilir. Her iki durumda da çözeltideki polimer, polimeri çözmeyen bir çözücü varlığında koagülasyon işlemine tabii tutulur. Çözücü miktarı polimerce zengin faz ile yer değiştirip katılarak polimerik membranı oluşturacak yeterlilikte olmalıdır. En son olarak çözücü uzaklaştırılarak gözenekli membran oluşturulur.

2.4.1.7 Emülsiyon Kalıplama Yöntemi

Gözenekli polimer hazırlama metodlarının çoğu katı kolloidal parçacıkların kalıplanmasına dayanırken emülsiyon kalıplama monodispers sıvı damlacıklarının kalıplanmasını içerir. Damlacıkların deformasyonu herhangi bir çatlama olmadan jelleşme aşamasında yapıda çekme gösterir. Bu yöntemde genellikle su damlacıkları makro gözenekli polimerleri oluşturmada kullanılır ve iyi tanımlanmış hiyerarşik yapıya sahip makro gözeneklere sahip polimerler hazırlanabilir.

Emülsiyon kalıplama yönteminin temelleri 1962, 1963 yıllarında Bartl ve Bonin [1,2] ile 1973, 1974 yıllarında Lissant ve Mayhan'ın [3] yaptığı çalışmalar ile atılmıştır. Ardından 1985 yılında Unilever araştırmacılarından Barby ve Haq sürekli

fazlı stiren ve divinilbenzen monomerlerinden oluşan w/o türündeki yüksek iç fazlı bir emülsiyonun (HIPE'nin) çapraz bağlanması ile hiyerarşik, açık gözenek yapılı ve makrogözenekli polimerler sentezlemeyi başararak poliHIPE (polyHIPE) adıyla bu polimerlerin patentini almışlardır [4]. İlk kez w/o türündeki HIPE'lerin sürekli fazının polimerleştirilmesi ile elde edilen poliHIPE'lerin o/w [89] veya süper kritik-CO₂/su [90] türündeki emülsiyonların uygun koşullarda polimerleştirilmesi ile hazırlanması da mümkündür. Ayrıca son yıllarda emülgatör kullanılmaksızın partiküller ile kararlılığı sağlanan Pickering emülsiyonlardan da poliHIPE'lerin hazırlanması oldukça ilgi görmektedir. Bu tür emülsiyonlardan elde edilen polimerler ise poli-Pickering-HIPE olarak adlandırılmaktadır [45].

Son yıllarda emülsiyon kalıplama yaklaşımı ile gözenekli polimerlerin hazırlanmasında dikkat çeken bir diğer yaklaşım ise HIPE'ler yerine iç faz hacmi daha düşük olan MIPE ve LIPE'lerin kullanılmasıdır. Bu yaklaşımın en önemli noktası ise iç faz hacminin morfoloji üzerindeki etkisidir. Bu noktada yapılan araştırmalar MIPE ve LIPE'lerden elde edilen gözenekli polimerlerin morfolojik özelliklerinin de HIPE'lerden elde edilen polimerler ile benzerlik taşıdığını göstermektedir [91]. MIPE veya LIPE'lerin sürekli fazının polimerleştirilmesi ile elde edilen polimerler sırasıyla poliMIPE ve poliLIPE olarak adlandırılmaktadır [92].

2.5 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (HIPE'ler)

Bir emülsiyonda monodispers küresel damlacıkların hacim oranı kritik hacim oranının üzerine çıktığında ($\phi > \phi_c$) konsantre HIPE'ler meydana gelir. İç fazın hacmi (ϕ) ϕ_c 'ü geçtiğinde ve ϕ_c 'a yaklaştığında oluşan monodispers damlacıklar deformasyona uğrayarak polihedral bozulma gösterir. Bu polihedral bozulma monodispers emülsiyon ve iç damlacık fazının HIPE'ler için daha etkin olan tetrakaidekahedron paketlenmesi görülmesi durumunda oluşur [91,93-96]. Oldukça yakın paketlenme şekli ve komşu damlacıklar arasındaki hidrodinamik iç damlacık etkileşimleri damlacıkların serbestçe gezinmesini önlemektedir. Bunun sonucunda tahrip olan damlacıkların paketlenmesiyle sürekli faz ile çevrelenmiş damlacıklar arasında daha büyük bir etkileşim alanı oluşur ve bu durum HIPE'lerin polimerizasyonu sırasında gözenek geçitlerinin şekillenmesini sağlamaktadır [91,97].

HIPE'ler genel olarak birbiriyle uyumsuz iki sıvının yüzey aktif madde gibi bir emülgatör varlığında karıştırılması ile oluşturulur. İç faz sabit bir ekleme hızı ile ve

damlalar halinde yüzey aktif maddenin bulunduğu sürekli faza eklenir. HIPE'lerin belirli bir sıcaklıkta çapraz bağlanması ile farklı bileşim ve özelliklerde poliHIPE'ler elde edilebilir [104]. HIPE'lerin polimerleştirilmesi ile iç içe geçmiş polimer yapıları [99], biyobozunur polimerler [26], organik-inorganik hibrit sistemler [100], polimer nanokompozitleri [101, referansları arttır-Bismarck'ın yayınlarından alabilirsiniz] ve hidrofilik-hidrofobik iki-sürekli (bicontinuous) polimerler [102] yapılabilir [104].

2.5.1 HIPE Şekli ve Kararlılığı

Emülsiyonun karıştırma hızı ve zamanı HIPE'nin yapısını belirgin bir şekilde etkiler. Monodispers damlacıklar uzun süreli karıştırma ile beraber polidispers damlacıklar haline gelir. Polidispers sistemlerde iç faz oranının artmasıyla sistemdeki büyük damlacıkların şeklinin küçük damlacıkların şekline daha az bozulduğu görülür. Bu durumun sebebi çapraz bağlanma sonucunda büyük damlacıkların yapılarının daha sert duruma gelmeleri ve böylece deformasyona uğramalarının daha zor olmasıdır [104]. Diğer yandan artan viskozite ile beraber emülsiyon kararlılığında da artış gözlenir. Viskozitenin artmasıyla beraber koalesans direnci de artar. Çok yüksek viskozitelere iç fazı ayırmak zorlaşır.

Yüzey aktif maddenin ve kullanılan monomerlerin moleküler yapısı, yüzey aktif maddenin miktarı, dispers fazın miktarı, ortam sıcaklığı gibi birçok faktör HIPE'nin kararlılığını etkiler. Sürekli faz içinde dağılan iç faz damlalarının kararlılığını sağlamada yüzey aktif madde önemli bir rol oynar. W/O emülsiyonları o/w emülsiyonlarına dönüşürken ya da tam tersi durumda faz ayrılması ya da faz dönüşümü görülebilir. HIPE kararlılığı w/o ve o/w sistemlerindeki yağ-su arayüzey serbest enerjisi ile bağlantılıdır. Arayüzey serbest enerjisinin yüksek olduğu durumlarda HIPE kararlılığı ve iç fazın miktarı yüksek olur. Yağ fazının hidrofobisitesi ve su fazının hidrofilisitesinin yüksek olduğu durumda ara yüzey serbest enerjisi de yüksek olur, böylece HIPE kararlılığı da artar.

HIPE'lerin hazırlanmasında kullanılan yüzey aktif maddenin moleküler geometrisi de oldukça önemlidir. Kararlı bir HIPE elde etmek için kullanılan yüzey aktif maddenin fazlar arasında düşük arayüzey gerilimine sahip olması ve arayüzey tarafından çabucak adsorplanması gerekir. HIPE'lerin kararlılığı iç fazın damlacıkları arasındaki itmeye bağlıdır. Elektrostatik itme gösterilmesi durumunda iyonik yüzey aktif maddeler HIPE'nin kararlılığını sağlar. Sterik itmeler de ise iyonik olmayan

yüzey aktif maddeler HIPE'nin kararlılığını sağlar. Fazlar arası gerilim yüksek olduğunda arayüzeydeki yüzey aktif madde konsantrasyonu ve güçlü arayüzey film oluşturma eğilimi fazla olur. Arayüzey filminin kuvvetliliği yüzey aktif maddelerin sıkı bir şekilde paketlenmesiyle artar. Tuzların varlığı ise yüzey aktif maddelerin düzgün bir şekilde paketlenmesine yardımcı olur ve arayüzey filminin kuvvetini de olumlu yönde etkiler. Bu nedenle de kalsiyum klorür hidrat ve potasyum sülfat gibi çeşitli tuzlar HIPE kararlılığının geliştirilmesi amacıyla kullanılır. Kullanılan tuzun yapısı oldukça önemlidir. Tuz kullanımı, sulu faz ile iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin arasındaki etkileşimleri azaltır. Böylece yüzey aktif maddeler arasındaki etkileşim artar ve arayüzeyde düzenli paketlenmeye yol açar. Bu durumda da HIPE'nin kararlılığı oldukça artar. Tuz kullanımı aynı zamanda Ostwald büyümesini de önlemektedir.

Yüksek sıcaklıklarda ise dispers damlacıkların koalesansı artar ve HIPE'nin kararlılığı azalır. HIPE kararlılığının sağlanması için kullanılan yüzey aktif maddenin iç fazda yüksek çözünmezliğe dış fazda ise yüksek çözünürlüğe sahip olması gerekir. Sistemin w/o ya da o/w olması bu durumu değiştirmez. Yüzey aktif maddelerin varlığında hazırlanan klasik HIPE'lerin yanı sıra kopolimer yapılu yüzey aktif maddeler veya arayüzey gerilimini azaltıcı etkisi olan türler kullanılarak susuz HIPE sistemleri, ya da koloidal partiküller kullanılarak Pickering-HIPE'ler hazırlanabilir.

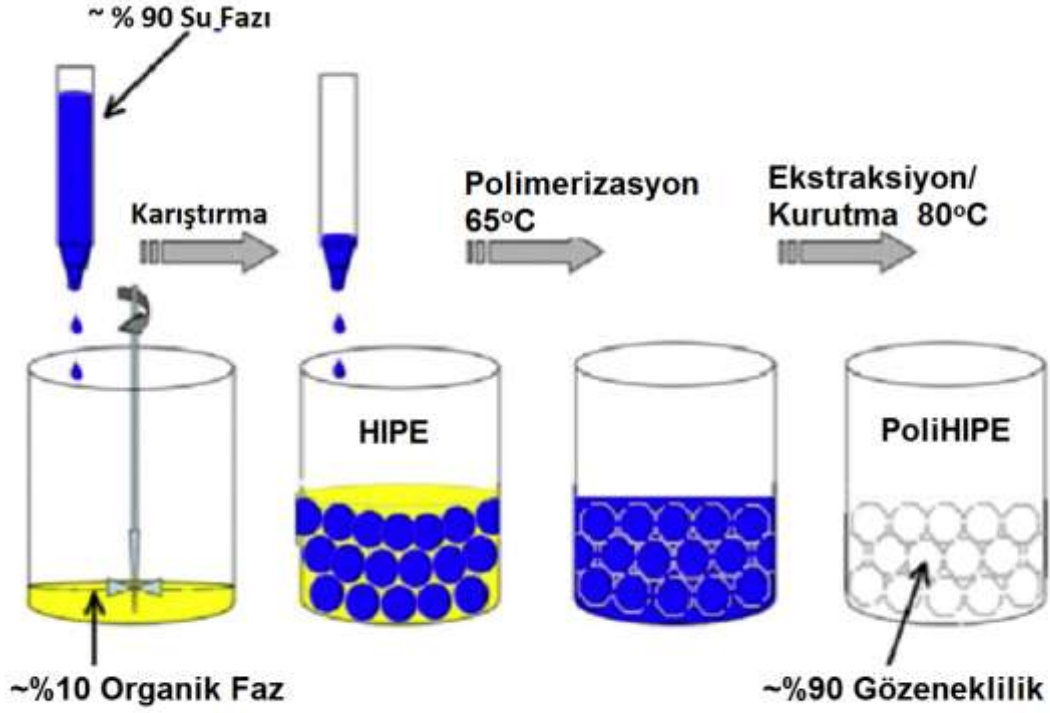
Susuz, karbondioksit HIPE'ler: Sulu fazın bulunmadığı yağ-içinde-yağ HIPE'ler hakkında çok az çalışma vardır. Bu tip sistemler polar olmayan organik ile polar organik monomere iyonik olmayan yüzey aktif madde veya her bloğu diğer monomer ile uyumlu olan blok kopolimer içerir. Susuz HIPE'lerde kararlılık polar aprotik çözeltiler ile veya blok kopolimerlerle sağlanır [104]. Susuz HIPE'ler sulu faz içeren HIPE'ler ile benzer özellikler taşır. İç faz polihedral ya da polidispers yapıya sahiptir. Susuz HIPE'lerin reolojik özellikleri non-Newtonian, tiksotropik ve Bingham akışkan davranışını gösterir [104].

Süperkritik karbondioksitin ($scCO_2$) sulu faz içinde dağıtılması ile su-içinde- $scCO_2$ (C/W) HIPE'leri de hazırlanabilir. Bu tür sistemlerin hazırlanmasında da kararlılık blok kopolimer yapılu yüzey aktif maddeler ile sağlanabilir. C/W türündeki HIPE'lerin polimerizasyonu sonucunda oluşan gözenekli malzemeler de klasik poliHIPE yapısına sahiptir [104].

Pickering HIPE'ler: Emülsiyonların kararlılığını sağlamada kullanılan yöntemlerden biri de koloidal parçacık kullanımıdır. Bu durumda oluşan emülsiyonlar Pickering emülsiyonlar olarak adlandırılır. Hem o/w hem de w/o emülsiyonlarının kararlılığı sıvı-sıvı arayüzeyinde yüksek oranda adsorplanmalarından dolayı koloidal parçacık eklenerek sağlanabilir [105]. Emülgatörlere kıyasla parçacıkların adsorpsiyonu tersinmez bir işlemdir [56]. HIPE'lerin kararlılığını sağlamada parçacık kullanılmasının önemli bir avantajı ise küçük miktarlarda bile etkin bir kararlılık sağlamasıdır. Kararlılığı sağlamada kullanılan parçacıklar emülgatörlere kıyasla oluşan üründen uzaklaşmazlar. Pickering-HIPE'ler de yüzey aktif madde kararlı HIPE'lerdeki gibi w/o veya o/w türünde hazırlanabilir. Pickering-HIPE'lerde parçacıklar tersinmez bir şekilde arayüzey tarafından etkin bir şekilde adsorplandığı için bu emülsiyonlar uzun zaman aralıklarında kararlılıklarını koruyabilir. Bu özellik kararlılığı düşük moleküler ağırlıklı yüzey aktif madde ile sağlanan HIPE'lerde pek görülmez [104].

2.5.2 PoliHIPE Hazırlanması

HIPE'lerin monomer içeren fazının (genellikle sürekli faz) çapraz bağlanması ile poliHIPE'ler elde edilir. Sürekli fazın küreleştirilmesi ile iç faz damlacıkları oluşan polimer matrisin içinde hapsolür. Uygun koşullar altında ekstraksiyon ve kurutma yoluyla bu fazının yapıdan uzaklaştırılması sonucunda birbiri ile bağlantılı açık hücreli bir yapı oluşur ve düşük yoğunluklu, yüksek gözenekli malzemeler elde edilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : PoliHIPE hazırlanmasına ilişkin basit bir şema [104].

PoliHIPE'lerin hazırlanmasında serbest radikalik polimerizasyon, basamaklı polimerizasyon veya ROMP kullanılabilir. PoliHIPE'lerin serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenmesinde monomer(ler)in yanısıra çapraz bağlayıcı bir komonomer de kullanılır. Çapraz bağlama işlemi, kuruma esnasında kapiler kuvvetlerin oluşturacağı bir çökme veya ayrışmayı engellemek için yapılır. Hidrofobik poliHIPE'lerde çapraz bağlayıcı komonomer olarak DVB sıklıkla kullanılır ve birçok poliHIPE St ve DVB monomerlerinin çapraz bağlanması ile elde edilir. Bu iki monomer üzerinden örnek verecek olursak bir w/o türündeki HIPE sistemi serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlenirken St, DVB ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeden oluşan yağ fazına su fazı eklenir. Polimerizasyon başlatıcısı olarak AIBN veya benzoil peroksit (BPO) gibi başlatıcılar kullanılır ve başlatıcı türüne göre organik faza ya da su fazına eklenir. Polimerizasyon başlatıcısının dekompozisyon sıcaklığı dikkate alınarak belirlenen sıcaklıkta yaklaşık 24 saatte tamamlanır ve oluşan içi su dolu monolit reaksiyonun gerçekleştiği kabın şeklini alır. Elde edilen monolit alkol vb. sıvılarda ekstrakte edilerek vakum etüvünde veya belirli sıcaklıklı bir etüvde kurutulur. Dispers faz damlacıkları uzaklaştırıldığında küresel boşluklar meydana gelir. Birbirleri ile

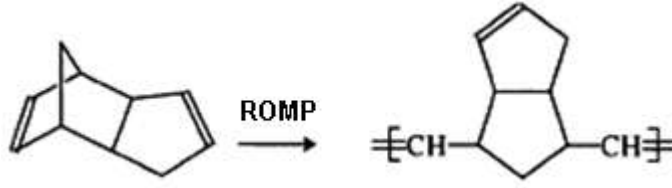
bağlantılı birçok sayıda boşluğun olduğu ve boşluk duvarları olan poliHIPE yapısı ortaya çıkar.

St esaslı w/o emülsiyonunda kararlılığı sağlamak için kullanılan yüzey aktif maddelerin HLB değeri 2 ile 6 arasında olmalıdır. Ayrıca açık hücreli poliHIPE yapısı elde etmek için dış fazın kütlece en az %4'ü kadar yüzey aktif madde kullanılmalıdır. Optimum yüzey aktif madde miktarı ise kütlece %20-50 aralığında olmalıdır. Yüzey aktif madde miktarı %80'den daha fazla olan HIPE'lerin polimerizasyonu ile kapalı hücre yapısı sergileyen poliHIPE'ler elde edilir.

Basamaklı polimerizasyon ile poliHIPE eldesi çok başarılı olmayan bir yaklaşımdır. Oluşan gözenekli yapı çok az sayıda bağlantılı boşluğa sahiptir ve yüksek yoğunluktadır. Basamaklı büyüme polimerizasyonu hidrofilik uç gruplu monomerlerin kullanıldığı poliHIPE üretiminde problemlere sebep olmaktadır. Örneğin polimerizasyon sırasında açığa çıkan su bileşenlerden biriyle reaksiyona girebilir. Reaksiyona girdiği bileşenin aktifliğini yok edebilir. Bunlara ek olarak basamaklı büyüme polimerizasyonu 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve sulu faz içeren HIPEler için bu sıcaklıklar uygun değildir.

HIPE'lerin ROMP ile sentezlenmesinde cis- ya da trans- yapıda çifte bağ içeren doymamış monosiklik yapıdaki monomerler kullanılır [110]. Kullanılan monomerin cis-/trans- yapısı ROMP mekanizmasını etkiler. Örneğin düşük cis- yapısına sahip norbornen ve türevlerinin ROMP ile HIPE eldesinde genellikle iki çifte bağın rastgele dağılımı gözlenir. Aynı monomerin yüksek cis- yapısında ise trans- çifte bağ yapısı görülür. Disiklopentadien (DCPD) monomerinin halka açılma polimerizasyonu ile HIPE eldesi kolayca açılan çifte bağlara sahip olduğu için sıkça tercih edilir. Şekil 2.9'da (DCPD) monomerinin ROMP ile halka açılması ile oluşan polimerin yapısı gösterilmektedir. ROMP sisteminde halkalı olefinlerden polimer elde etmek için metatez katalizörleri kullanılır. Kullanılan katalizör, monomer ve diğer faktörler arasında denge sağlanması ile polimerik yapı polimerizasyon esnasında rahatça kontrol edilebilir. Tungsten ve molibden gibi homojen katalizörlerin varlığında gerçekleşen ROMP'larda çabuk başlama hızları ve polidispersitenin mükemmel kontrolü görülür. Fakat bu tür katalizörlerin kullanımında oluşan polimerde düşük fonksiyoneliteye gözlenir. Rutenyum esaslı metatez katalizörleri (örneğin Grubbs katalizörleri) kullanımında ise düşük başlama hızları ve yüksek polidispersite görülürken çok çeşitli fonksiyonel monomer ve katkı

kullanımına izin verir. Ayrıca bu katalizörler suya duyarlı olmadıklarından emülsiyon sistemlerinde kullanım için de uygundur.



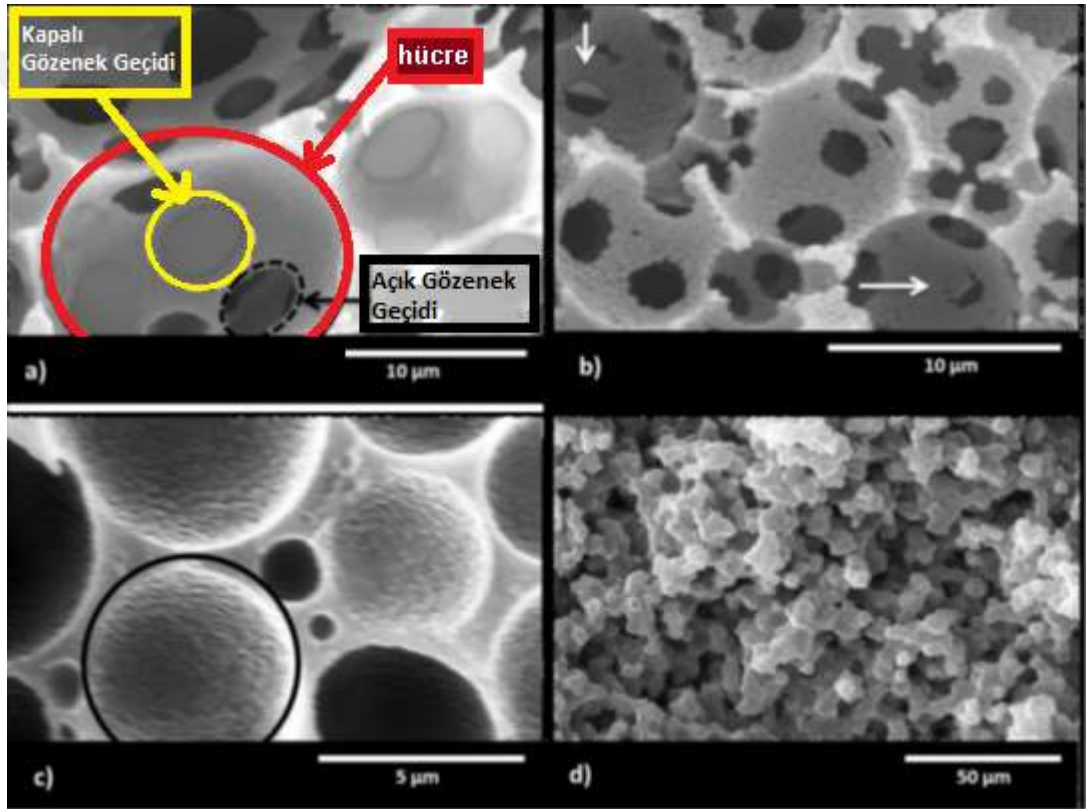
Şekil 2.9 : DCPD'den ROMP ile poliDCPD oluşumu [110].

2.5.3 PoliHIPE Morfolojisi

PoliHIPE'ler hem hücrelerin (boşlukların) hem de gözenek geçitlerinin bulunduğu özel bir yapıya sahiptir. Hücreler birbirine gözenek geçitleri ile bağlıdır (Şekil 2.10) [111]. PoliHIPE'lerin morfolojisi, hücre boyutu, birbirleri ile olan bağlantıları, gözenek geçidi boyutu, boyut dağılımı, yüzey alanı ve fiziksel özellikleri HIPE'lerin bileşimine yüzey aktif madde ya da porojenlerin (gözenek yapıcı) eklenmesi veya modifiye edilmesi ile emülsiyon hazırlanma aşamasındaki sıcaklık, karıştırma hızı ve zamanına dikkat edilerek hazırlanmalarına bağlıdır. Hücre ve gözenek geçitlerinin boyutları ise nanometreden mikrometreye kadar değişebilir. Hazırlama koşullarının varyasyonu ile hücre boyutları 1 ile 100 µm aralığında değişen poliHIPE'ler elde edilebilir. [112].

Gözenek geçitleri polimerizasyon sırasında emülsiyon kalıplamadaki komşu damlacıkların birbirleriyle temas ettikleri noktada şekillenir [113]. Dispers fazdaki damlacıkların boyutlarını birçok etken etkilemektedir. Örneğin hidrofobisitesi yüksek olan monomer kullanımı boşlukların boyutunu azaltır. Diğer yandan yapılan çalışmalar birbiri ile bağlantılı boşluklu şeklin oluşmasında yüzey aktif madde bileşenin oldukça etkili olduğunu gösterir. Yüzey aktif maddenin artması damlacık boyutunu azaltır ve böylece damlacıkların etrafındaki dış fazın kalınlığı da azalır. Kullanılan yüzey aktif madde miktarı poliHIPE'nin gözenek yapısını iç faz hacim oranından daha fazla etkiler. Örneğin yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonlarında birbirleri ile bağlantılı olmayan damlacık şekline sahip polimer morfolojisi ortaya çıkar. Bu durum yüzey aktif madde konsantrasyonu CMC parametresini çok aştığında, bir başka deyişle hacimce %40'tan fazla olduğunda gözlenir. Eğer yüzey aktif maddenin konsantrasyonu hacimce %4'ten az ise yani CMC civarında ise kapalı gözenekli yapılar oluşur [114].

Gözenek geçidinin şekillenmesi mekanizması birbirine benzemeyen iki mekanizma ile kombin edilebilir ve emülsiyon kalıplamanın bileşenleri ile birçok faktöre bağlı olarak değişebilir. Yüzey aktif maddeler gözenek geçidinin oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Düzgün gözenek şekillerine ve gözenek geçitlerine sahip bir poliHIPE eldesi uygun bir HIPE bileşimi ile gerçekleşmektedir. Emülgatörlerin monomer fazında bulunmaları emülsiyonların kararlılığının ve oluşan ürünün kararlılığının sağlanması için gerekli bir durumdur. Diğer yandan poliHIPE'lerin gözenekliliği ve yüzey alanı organik sürekli faza porojen eklenmesi ile arttırılabilmektedir [115-119].



Şekil 2.10 : PoliHIPE'lerin yüzey morfolojisi [104].

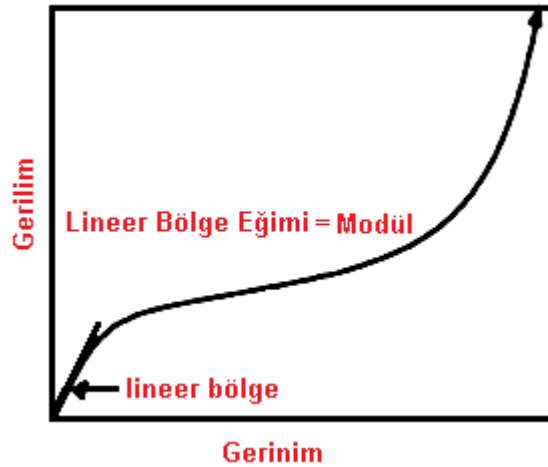
2.5.4 PoliHIPE'lerin Özellikleri

Morfolojik özellikler: PoliHIPE'lerde damlacık yarıçapı genellikle 5 ile 100µm aralığında değişir. Yüzey alanları ise 5 ile 20 m² g⁻¹ aralığındadır. Göreceli olarak düşük olan bu yüzey alanı HIPE'lerin dış fazına porojen eklenmesi ile gram başına yüzlerce metrakareye kadar çıkartılabilir. Porojen eklenmesi polimer matriste faz ayrılmasına yol açacağından ikincil gözenekliliklerin oluşmasına sebep olur. Bunun sonucu olarak yüzey alanı 700 m² g⁻¹ gibi değerlere ulaşabilir [119-122]. Normal

şartlardaki bir poliHIPE'nin yoğunluğu 0.1 g cm^{-3} iken emülgatör çeşidine, emülgatör miktarına ve porojen miktarına bağlı olarak 0.0126 g cm^{-3} değerine kadar düşebilir [123]. Porojen kullanımı aynı zamanda poliHIPE'lerin hücre duvarlarının yapısını da etkiler ve göreceli olarak daha düzgün yüzeye sahip duvarların oluşmasını sağlar. Bu durum polimerizasyon sırasındaki yapıdan porojen ile şişmiş mikrojel parçacıklarının faz ayrılmasına uğramasıyla oluşur.

Absorpsiyon özellikleri: PoliHIPE'ler yüksek gözenekli yapıları sayesinde büyük miktarlardaki sıvıları bile absorplama özelliğine sahiptir. Absorpsiyon işlemi poliHIPE'nin sıvıya daldırılmasıyla başlar ve yapıdaki boşluklar dolana kadar devam eder. PoliHIPE'lerin belirli sıvıları absorplama eğilimi iki malzeme arasındaki arayüzey geriliminden kaynaklanır.

Mekanik Özellikleri: PoliHIPE'ler gibi yüksek gözenekliliğe sahip köpük türü malzemelerin mekanik dayanımı çoğunlukla basma veya sıkıştırma testleri ile ölçülür. PoliHIPE'lerin basma gerilim-gerinim eğrisi genellikle köpüklerle aynı özelliği taşımaktadır. PoliHIPE'lerden elde edilen eğri üç bölgeye ayrılır: düşük gerinimlerdeki lineer elastik gerilim-gerinim bölgesi, kalıcı deformasyonun gerçekleştiği bölge ve gerilimde ani bir yükselme sağlayan sıkıştırma bölgesi olmak üzere üç kısımdır (Şekil 2.11). Lineer elastik deformasyonun olduğu bölgenin ilk andaki eğimi modül değerlerinin hesaplanmasında kullanılır.



Şekil 2.11 : PoliHIPE için Gerilim-Gerinim Eğrisi [104].

PoliHIPE'nin modül değeri ve gerilim platosu malzemenin yoğunluğu azaldıkça azalır. Modül değeri aynı zamanda malzeme duvarının, yani polimer matrisin

modülüne de bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinin oldukça altında olan sağlam polimerlerin modül değeri T_g değerinin üstünde sıcaklığa sahip elastomerlerden daha yüksek bir değere sahiptir. Başlatıcı seçiminin de mekanik özelliklere katkısı vardır. Seçilen başlatıcı makromoleküler yapıyı ve gözenek yapısını etkilediği için poliHIPE'nin modül değerini de etkiler. Çapraz bağlayıcı komonomer miktarının artması ya da güçlü bir monomer ile kopolimerizasyon da modül değerini oldukça artırır. Böylece poliHIPE'nin dayanıklılığı da artar. PoliHIPE'nin mekanik özelliklerini arttırmak için iç içe geçmiş polimer yapıları ve nanokompozitler vb. çalışmaları oldukça çok yapılmaktadır.

2.5.5 PoliHIPE'lerin Uygulama Alanları

PoliHIPEler bilimsel literatürde ve patent literatürlerinde oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Gözenekli yapıları ve her türlü sıvının bu polimerlerin yapısında kolayca basınçlandırılabilmesi farklı uygulamalar için önemli özelliklerini temsil etmektedir. Katı fazlı peptid sentezinde destekleyici olarak [124], yüksek akış hızlarına sahip reaktör kolonlarında flavin taşıyıcı olarak [125], yanıcı ve tehlikeli akışkanların iletilmesinde taşıyıcı olarak [1] ve hücre ve enzim taşınmasında matris olarak kullanılmaları [127,128,129] yukarıda bahsedilen özellikler kapsamındaki uygulamalarına örnek olarak verilebilir.

PoliHIPE'ler su absorplama kapasitelerinden dolayı da birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Örneğin poli(stiren-ko-vinilbenzil klorür) (poli(St-ko-VBC)) kopolimerine poli(4-vinilpiridin) aşılansak sentezlenen poliHIPE sudan ağır metal uzaklaştırılmasında kullanılır [130,39]. Bunun yanı sıra literatürde halo-organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında farklı bileşimdeki poliHIPE'lerin kullanımına ilişkin örnekler de vardır [131,132].

PoliHIPE'lerin gözenekli yapıları ve suyu absorplama kabiliyetleri biyomedikal alanda kullanılmalarına da olanak sağlar. Örneğin literatürde kas gözesi kültürlerinin matrisinde [133] ve fenolün biyoreaktörde bozunmasına ilişkin uygulamalarda destekleyici olarak kullanılmaları mevcuttur. Bunlara ek olarak hidroksiapatit ile kaplanmış poliHIPE'ler hücre büyümesinde kullanılır.

PoliHIPE'lerin geniş yüzey alanına bağlı olarak sensör uygulamaları da mevcuttur. Poliofen, polipirol veya polianilin ile kaplanmış poliHIPEler iletken gözenekli

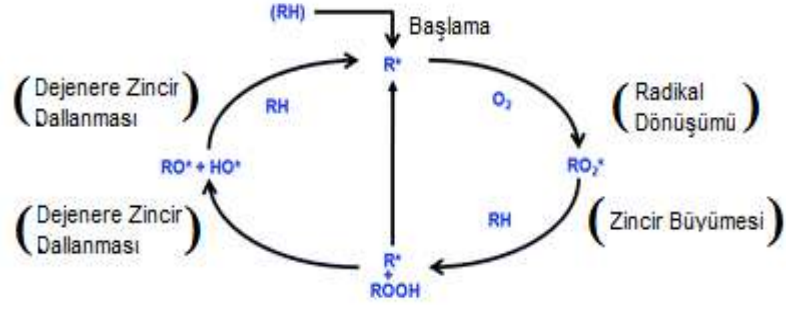
polimerler sınıfına girer ve bu malzemeler sensörler ve elektromanyetik parazitlenme kalkanı gibi uygulamalarda yer almaktadır [134,135].

2.6 Polimerlerin Bozunması

Polimerler polimerizasyon işlemi esnasında ya da oluşan son ürünün kullanımı sırasında bozunmaya uğrayabilir. Polimerlerin polimerizasyon sırasında bozunması kayma gerilmesi, ısı, ışık, hava, su, radyasyon, mekanik kuvvetler ve kimyasal reaksiyonlar gibi parametrelere bağlı olarak görülür. Bu tür bozunmanın sonucu olarak oluşan polimer son ürünün parlaklığında, dokusunda, renginde ve mekanik özelliklerinde değişimler görülür. Kullanım sırasındaki bozunmanın kaynağı ise havadaki oksijen, sıcaklık, bakteriler ve ultraviyole ışınları (UV-ışınları) vb. olabilir. Polimerlerin her iki şekildeki bozunmasında da gözlenen bozunma hızı kimyasal yapı, yapısal bozuklukların varlığı, kirleticiler gibi parametrelere bağlıdır. Polimerlerde bozunmaya neden olan reaksiyonlar ve gözlenen bozunma türleri aşağıda verilen altbaşlıklar kapsamında ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.6.1 Oksidatif Bozunma

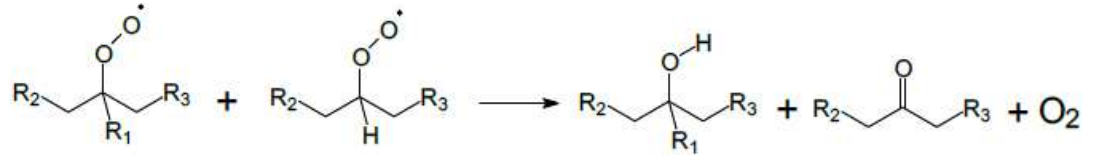
Polimerlerin kullanımı sırasında UV-ışınları oksijen moleküllerini aktive ederek polimer ile etkileşimini sağlar. Bu durumda polimer zincirleri molekül ağırlığı azalana kadar küçük parçalara bölünür ve malzeme kırılğan bir hal alır [136-139]. Oksidatif bozunma üç basamaklı olarak ilerler (Şekil 2.12). İlk basamak serbest radikallerin oluştuğu başlangıç reaksiyonunu içerir. İkinci basamak ise büyüme reaksiyonlarını kapsar ve bu reaksiyonlar oksidatif bozunma hızını belirleyen reaksiyonlardır. Oksidasyonun büyüme basamağında gerçekleşen reaksiyonlar iki aşamalıdır. İlk aşamada alkil radikalleri ile ortamdaki O₂ moleküllerinin reaksiyonu sonucunda peroksi radikalleri oluşur. İkinci aşamada ise oluşan peroksi radikalleri doymuş alkil zincirlerinden hidrojen atomu koparır ve bu aşama büyüme reaksiyonlarının hız belirleyici adımıdır. Başka bir deyişle polimer zincirlerinden kolayca koparılabilen hidrojen atomlarının sayısı oksidasyon hızını belirleyen temel faktördür. Oksidatif bozunmanın üçüncü basamağı ise aktif türlerin kaybolduğu sonlanma reaksiyonlarını içerir [140].



Şekil 2.12 : Oksidatif bozunma mekanizması (RH; hidrokarbon polimer, R[•]; serbest radikal).

Polimerlerin atmosfer şartlarındaki uzun süreli bozunma reaksiyonlarında sekonder veya tersiyer peroksi radikallerinin oluşmasına bağlı olarak iki farklı sonlanma mekanizması ile karşılaşılabilir [141]: tersiyer peroksi radikallerinin sonlanma reaksiyonlarında dialkil peroksitler ve oksijen açığa çıkar [142], sekonder peroksi radikallerinin sonlanması ise alkol ve keton bileşikleri oluşturur. Sekonder peroksi radikallerinin sonlanma reaksiyonu Russel mekanizması ile açıklanır (Şekil 2.13) [143].

Polimerlerin oksidatif bozunmasını önlemek amacıyla antioksidant olarak adlandırılan katkı maddeleri kullanılır. Antioksidantlar ortamdaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlenme reaksiyonlarını önleyen veya yavaşlatan katkı maddeleridir.



Şekil 2.13 : Polimerlerin oksidatif degradasyonun Russel mekanizmasına göre sonlanma basamağı [144].

2.6.2 Isıl Bozunma

Isıl bozunma polimerlerin servis sıcaklıklarının üst sınırında gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda, ana zincirdeki atomlar arasındaki bağları koparmaya yetecek kadar enerji kazanılır. Bunun sonucunda uzun zincirler parçalanmaya başlar ve oluşan parçalanma ürünleri diğer zincirlerle reaksiyona girerek polimerlerin zincir yapısını değiştirir. Isıl bozunma genelde polimerin molekül ağırlığında ve molekül ağırlığı dağılımında değişmeye yol açar. Bunun yanı sıra polimerin sünekliği ve kırılgenliği azalır, rengi değişir, çatlaklar meydana gelir, optik ve fiziksel özellikler değişir.

Polimerlerin ısı bozunmasında dört genel mekanizma vardır (Şekil 2.14). Sıklıkla görülen bu reaksiyonlar kendi içlerinde ana zincir ya da yan gruplarda atom içermesine göre ikiye ayrılır. Isıl bozunma sırasında bazı polimerlerde bu reaksiyonlardan sadece biri gerçekleşirken bazı polimerlerde ısı bozunma reaksiyonları bu dört mekanizmanın kombinasyonu şeklinde gerçekleşebilir.



Şekil 2.14 : Isıl bozunma sırasında gerçekleşen reaksiyon çeşitleri [145].

Isıl bozunmada genel olarak görülen reaksiyon mekanizması ana zincirdeki bağların kopmasıdır. Bu zincir kırılması zincirin sonunda veya herhangi bir yerinde görülür ve uç zincir kırılması sırasında monomer birimleri açığa çıkar. Rastgele zincir kırılmasında ise hem monomer birimleri hem de oligomerik türler elde edilir. Çapraz bağlanma ise ana zincirde görülen bir başka reaksiyon mekanizmasıdır. Bu durum genel olarak iki polimer zincirinin birbirleriyle bağ yapması durumunda gözlenir.

Yan zincir ya da gruplarda gerçekleşen reaksiyonlar ayrılma reaksiyonları ve halkalanma reaksiyonlarıdır. Ayrılma reaksiyonlarında ana zincirdeki bağlar polimerin yan zincirindeki gruplarla etkileşime girer ve böylece zincir kırılır. Aynı zamanda yan gruplar diğer yan gruplarla da reaksiyona girer. Bu tür reaksiyonlarda ortaya çıkan ürünler düşük molekül ağırlıklı olduğundan uçucu özelliğe sahiptir. Halkalanma reaksiyonlarında ise iki komşu yan grup etkileşerek bir bağ oluşturur ve oluşan ürün halka yapısındadır. Bu reaksiyonda oluşan külün şekli önemlidir. Bunun nedeni oluşan külün yapısındaki karbon miktarının orjinal polimerin külünden daha fazla olmasıdır. Polimerik malzemeye ısı akışı azaldıkça kül katmanı kalınlaşır ve kül özelliklerine bağlı olarak bozunma da azalır.

Polimerlerin ısı bozunmasını engellemek için ısı stabilizatörleri kullanılır. Isı stabilizatörleri ısı bozunma döngüsünü yavaşlatan ya da döngünün ilerlemesini

önleyerek polimerin bozunmasını engelleyen katkı maddeleridir. Isıl bozunma döngüsünün yavaşlatılması veya ilerlemesinin önlenmesi stabilizatörlerin etraftaki serbest radikallere saldırması ve böylece ortamdaki aktif serbest radikal sayısını azaltması ile yolu sağlar.

2.6.3 Biyobozunma

Polimerler doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile uygun nem, sıcaklık ve oksijen koşullarında parçalanarak CO₂, H₂O, CH₄, ve inorganik bileşiklere yada biyokütleye dönüşebilir. Polimerlerin biyobozunması enzimlerin aktivasyonu ve/veya yaşayan organizmalar ile ilgili kimyasal bozunmayı içerir. Polimerlerin biyobozunma olayı iki basamakta gerçekleşir: İlk basamak hidroliz, oksidasyon gibi biyotik olmayan ya da mikroorganizmalar ile parçalanma gibi biyotik olan bozunma yoluyla düşük molekül ağırlıklı zincirlerin oluşumunu kapsar. İkinci basamakta ise bozunmanın ilk adımında oluşan düşük molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin mikroorganizmalar tarafından sindirimi gerçekleşir. Polimerlerin biyobozunurluğu polimerin kimyasal yapısı ve bozunma şartlarına bağlıdır [146]. Örneğin anazincirinde hidroliz olabilen yapılar içeren polimerler biyobozunmaya eğilimlidir. Bu nedenle de kimyasal yapılarından ötürü poliüretan, poliester, poliamid ve polianhidrit gibi sentetik polimerler uygun koşullar altında biyobozunur özellik gösterebilir [147,148].

2.7 Heterojen Fotokatalitik Bozunma

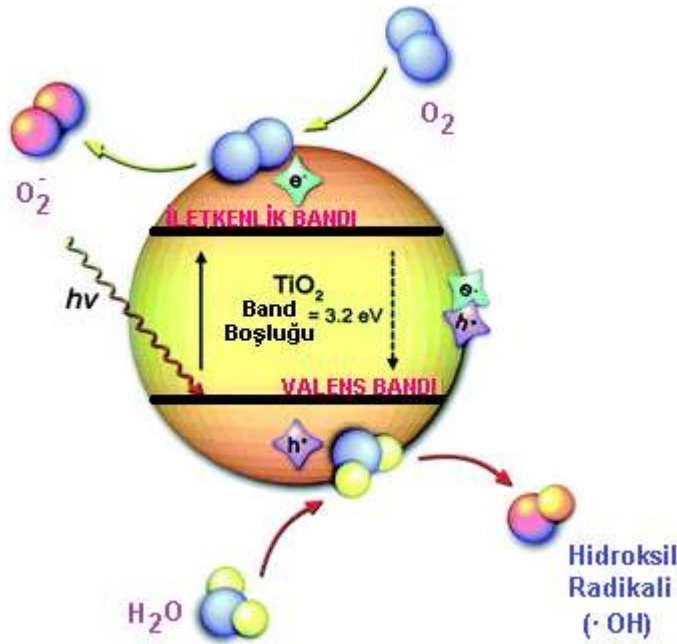
Heterojen fotokatalitik bozunma genellikle sulu ortamdaki organik kirleticilerin ultraviyole ışınların enerjisi kullanılarak CO₂ ve HCl gibi basit yapı ve daha az zararlı türlere parçalanması yoluyla arıtılmasına dayanır. Bu amaçla fotokatalizör olarak yarı-iletkenler kullanılır.

Bir yarı-iletken elektronlar ile içi dolu bir valens bandına ve boş veya kısmen dolu enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına sahiptir. Yarı-iletkenlerin band boşluğunun (E_g) eş enerjili veya daha yüksek enerjili fotonlar ile uyarılması yarı-iletken partikülün fotonlar ile etkileşmesine ve böylece valens bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasına ve valens bandında pozitif bir boşluk (h⁺_{vb}) oluşmasına neden olur. Sonuç olarak partikül içerisinde bir elektron/boşluk (e⁻_{vb}/ h⁺_{vb}) çifti oluşur ve oluşan bu e⁻_{vb}/ h⁺_{vb} çifti yarı-iletken yüzeyinde redoks

reaksiyonlarını başlatır. Yarı-iletken yüzeyinde adsorplanan hidroksil iyonları (OH⁻) veya H₂O molekülleri oluşan boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları verir ve aktif hidroksil radikalleri (OH[·]) oluşturur. İletkenlik bandında bulunan elektronlar ise parçacığın yüzeyinde hapsolür ve O₂ molekülleri ile reaksiyona girer ve oksijen anyon radikallerini meydana getirir. Daha sonra ortamdaki aktif radikaller organik türleri daha az zararlı olan CO₂ ve H₂O'ya kadar oksitler.



Yarı iletken olarak genelde metal oksit bileşikleri kullanılır. TiO₂'nin kabul edilebilir optik ve elektronik özellikleri, kimyasal kararlılığı, toksik olmayışı ve düşük maliyetinden dolayı fotokatalitik degradasyon yönteminde en çok tercih edilen yarı-iletkenidir. TiO₂'nin sudaki fotokatalizinin kimyasal mekanizması Şekil 2.16'da sunulmuştur.



Şekil 2.15 : Yarı iletken TiO₂ parçacığı.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Titanyum (IV) bütoksit (Aldrich), 2-propanol (Aldrich), nitrik asit (Aldrich), Pluronic L121 (poli(etilen glikol-blok-propilen glikol-blok-etilen glikol) (PEG-blok-PPG-blok-PEG), \bar{M}_w :4400, Aldrich), disiklopentadien (DCPD, Aldrich), Grubbs katalizörü (2nd generation, Aldrich), oktadesil 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil) propionat (Antiox), toluen (Aldrich), 4-nitrofenol (Aldrich) kullanıldı. Tüm çalışmalarda ultrasaf deiyonize su kullanıldı.

3.2 Polimer Kaplı Yüzey Modifiye TiO₂ (YM-TiO₂) Nanotaneciklerinin Sentezi

YM-TiO₂ nanotanecikleri sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlendi. Bu amaçla bir beherde 245 mL deiyonize su ve 5 mL 2-propanol karıştırılarak bir çözelti hazırlandı ve çözelti pH'ı 1.5'a ayarlandı. Ardından bir başka beherde 15 mL 2-propanol, 5 mL titanyum (IV) bütoksit ve 4mL Pluronic L 121 (PEG-b-PPG-b-PEG) karıştırılarak öncü (precursor) çözelti hazırlandı. Önceden pH'si 1,5'e ayarlanan çözeltinin sıcaklığı 70°C'ye getirildi ve 380 rpm hızla sabit karıştırma eşliğinde öncü çözelti damlalar halinde bu çözeltiliye eklendi. Öncü çözeltinin son damlası da eklendikten sonra 120 dak daha karıştırma işlemine devam edildi. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra döner buharlaştırıcı yardımı ile karışımdaki çözücü uzaklaştırıldı. Ortamdaki diğer safsızlıkların giderilmesi amacı ile elde edilen nanotanecikler birkaç kez etanol ile yıkandıktan sonra 100°C'deki vakum etüvünde kurutuldu.

3.3 Poli(disiklopentadien) PoliHIPE Monolitlerinin Hazırlanması

Poli(disiklopentadien) (poliDCPD) poliHIPE monoliti, DCPD esaslı w/o türündeki HIPE'lerin çapraz bağlanması ile hazırlandı. Denemelerde toplam emülsiyon hacmine göre %80 oranında iç faz, %20 oranında sürekli faz (monomer) ve monomer hacminin %5'i oranında emülgatör (Pluronic L 121) kullanıldı. İki boyunlu bir

reaktörde DCPD ve Pluronic L 121 karıştırıldı. Ardından iç fazı oluşturan deiyonize su 400 rpm hızda sabit karıştırma eşliğinde ve damlalar halinde sürekli fazı oluşturan bu karışıma eklendi. İç fazın tamamı eklendikten sonra karıştırma işlemine 60 dak daha devam edildi. Bu sürenin sonunda 2 ml toluende çözülen 2nd generation Grubbs katalizörü hazırlanan emülsiyona eklendi ve karıştırma işlemine 1-2 dak daha devam edildi. Elde edilen HIPE'ler 25 mm x 10 mm boyutundaki ağzı kapaklı cam tüplere aktarıldı ve sirkülasyonlu bir etüve alınarak 5 sa süre ile 80°C'de çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirildi. Ardından elde edilen poliHIPE monolitleri kalıptan çıkarıldı ve 24 sa süre ile safsızlıkları uzaklaştırmak için soxhlet ekstraktörü kullanılarak etanol ile ekstrakte edildi. Hazırlanan poliHIPE monolitleri sabit tartıma gelinceye kadar oda sıcaklığına ayarlanan vakum etüvünde kurutuldu [149].

3.4 Poli-Pickering-DCPD'lerin Hazırlanması

Pickering-DCPD emülsiyonlarının hazırlanmasında DCPD esaslı HIPE'lerin kararlılığı emülgatör kullanılmadan, sentezlenen YM-TiO₂ nanotaneçikleri ile sağlandı. Bütün denemelerde toplam emülsiyon hacmine göre %80 oranında iç faz ve %20 oranında sürekli faz kullanıldı. Emülsiyonların sürekli fazı monomer (DCPD) ile belirli oranlarda nanotaneçik karıştırılarak hazırlandı. Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %2-10 aralığında değişen oranlarda YM-TiO₂ nanotaneçigi kullanıldı. Pickering-HIPE'ler, sürekli faza iç fazın (deiyonize su) sabit karıştırma (400 rpm hızla) eşliğinde ve damlalar halinde eklenmesi ile oluşturuldu. İç fazın tamamı eklendikten sonra karıştırma işlemine 60 dak daha devam edildi. Bu sürenin sonunda 2 ml toluende çözülen 2nd generation Grubbs katalizörü hazırlanan emülsiyona eklendi ve karıştırma işlemine 1-2 dak daha devam edildi. Elde edilen Pickering-HIPE'ler 25 mm x 10 mm boyutundaki ağzı kapaklı cam tüplere aktarıldı ve sirkülasyonlu bir etüve alınarak 5 sa süre ile 80°C'de çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirildi, ardından kalıptan çıkarıldı ve 24 sa süre ile safsızlıkları uzaklaştırmak için soxhlet ekstraktörü ile etanol kullanılarak ekstrakte edildi. Hazırlanan poli-Pickering-DCPD monolitleri sabit tartıma gelinceye kadar oda sıcaklığına ayarlanan vakum etüvünde kurutuldu. Poli-Pickering-DCPD'lerin hazırlanması, saflaştırılması ve kurutulması aşamalarındaki bütün işlemler deney düzeneği ve elde edilen malzemeler ışıktan korunarak gerçekleştirildi. Hazırlanan

poli-Pickering-DCPD'ler daha sonraki adımlar için inert atmosferde ve karanlıkta muhafaza edildi.

3.5 Antioksidant Katkılı PoliDCPD ve Poli-Pickering-DCPD Monolitlerinin Hazırlanması

Antioksidant katkıli DCPD esaslı poliHIPE'ler ve poli-Pickering-HIPE'ler sırasıyla, Bölüm 3.3 ve 3.4'de anlatılan prosedürler takip edilerek hazırlandı. Verilen bu prosedürlerden farklı olarak poliDCPD ve poli-Pickering-DCPD monolitleri, emülsiyonların sürekli fazın bileşimine kütlece %0.2 oranında oktadesil 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil) propionat (Antiox) eklenerek sentezlendi.

3.6 Karakterizasyon

3.6.1 Yapısal Özellikler

Sentezlenen YM-TiO₂ nanotaniciklerinin kimyasal yapısı Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Spectrum 100 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi cihazı ile karakterize edildi. Nanotaniciklerin kristal yapısı ise Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarı'nda Rigaku D/MAX-Ultima+/PC X-Işınları Kırınımı cihazı ile incelendi.

3.6.2 Morfolojik Özellikler

PoliHIPE'lerin morfolojik özellikleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarı'nda FEI-Philips XL30 ESEM-FEG Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope, SEM) ile incelendi. Bu amaçla, poliHIPE monolitleri 1.0 mm x 1.0 mm boyutunda kesildi ve numuneler çift yönlü bant ile metal ayaklar üzerine tutturuldu. Daha sonra yüzey iletkenliğini sağlamak için hazırlanan numunelerinin yüzeyi yüzeyi vakum eşliğinde altın ile kaplandı. Hazırlanan numuneler örnek yuvasına yerleştirildi ve farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri çekildi.

YM-TiO₂ nanotaniciklerinin poliHIPE matrisindeki dağılımı Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarı'nda Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX cihazı ile Enerji Dağılımı X-Işını (EDX) Spektroskopisi ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda FEI 120kV CTEM Geçirimli

Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope, TEM) kullanılarak analiz edildi.

Malzemelerin yüzey alanı ve gözenek hacmi Polimer Mühendisliği Bölümü BET Laboratuvarında Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı ile ölçüldü. Ölçümden önce numuneler 24 sa süreyle oda sıcaklığında Micromeritics FlowPrep 060 Preparation Station degaz ünitesi ile degaz edildi.

Ölçüm anına dek bütün numuneler inert atmosferde ve karanlıkta muhafaza edildi.

3.6.3 Isıl Özellikler

PoliHIPE monolitlerinin ısıl kararlılıkları Seiko TG/DTA 6300 (Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japan) Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı ile incelendi. Analizler inert ortamda 25°C ile 650°C aralığında ve 10°C /dak ısıtma hızı ile gerçekleştirildi. TGA ölçümleri Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı. Ölçüm anına dek bütün numuneler inert atmosferde ve karanlıkta muhafaza edildi.

3.6.4 Mekanik Özellikler

YM-TiO₂ PoliHIPE'lerin mekanik dayanımlarının belirlenmesinde Zwick Roell Z020 (Zwick GmbH & Co.KG, Germany) Universal Test Cihazı kullanıldı. Ölçümler ASTM D1621-2004 standardına uygun bir şekilde Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı. Tüm analizler 25 mm x 10 mm boyutlarında sentezlenen numunelere 13 mm/dak hızında 10kN basma kuvveti uygulanması ile gerçekleştirildi.

3.6.5 Heterojen Fotokatalitik Bozunma Deneylei

Poli-Pickering-HIPE'lerin Heterojen fotokatalitik bozunma deneyleri Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi. Örnek bir deneyde poliHIPE numunesi sıvı azot varlığında öğütülerek küçük parçalara ayrıldıktan sonra 100 mikronluk elekten geçirildi. Bu örnekten 0,1 g tartıldı. Üzerine 100 mL 1x10⁻⁵ M'lık 4-nitrofenol (4-NP) çözeltisi eklendi. Bu karışım 15 dak süre ile karanlıkta ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra bu karışımdan alınan örnek 0,45 mikronluk millipore filtreden süzüldü ve UV-spekrofotometresi ile absorbansı ölçüldü (0,733 (316 nm) 1,022 (224 nm)).

Hazırlanan karışım reaktöre yerleştirildi. 14 adet 8 W BLB lamba bulunan reaktördeki çift cidarlı reaksiyon kabında 25°C sıcaklıktaki suyun sirkülasyonu sağlanarak sistemdeki sıcaklık stabil hale getirildi (*bknz.* Şekil 3.1). 325 rpm sabit karıştırma hızı ile dönen bir mekanik karıştırıcı ile hazırlanan karışımın sürekli olarak karışması sağlandı. Karışımdan belirli aralıklarla alınan örnekler millipore filtreden geçirildi ve UV absorbans değerleri okundu. UV absorbans değerlerinin ölçülmesinde Shimadzu UV mini 1440 UV-spektrofotometresi kullanıldı.



Şekil 3.1 : Heterojen fotokatalitik bozunma çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

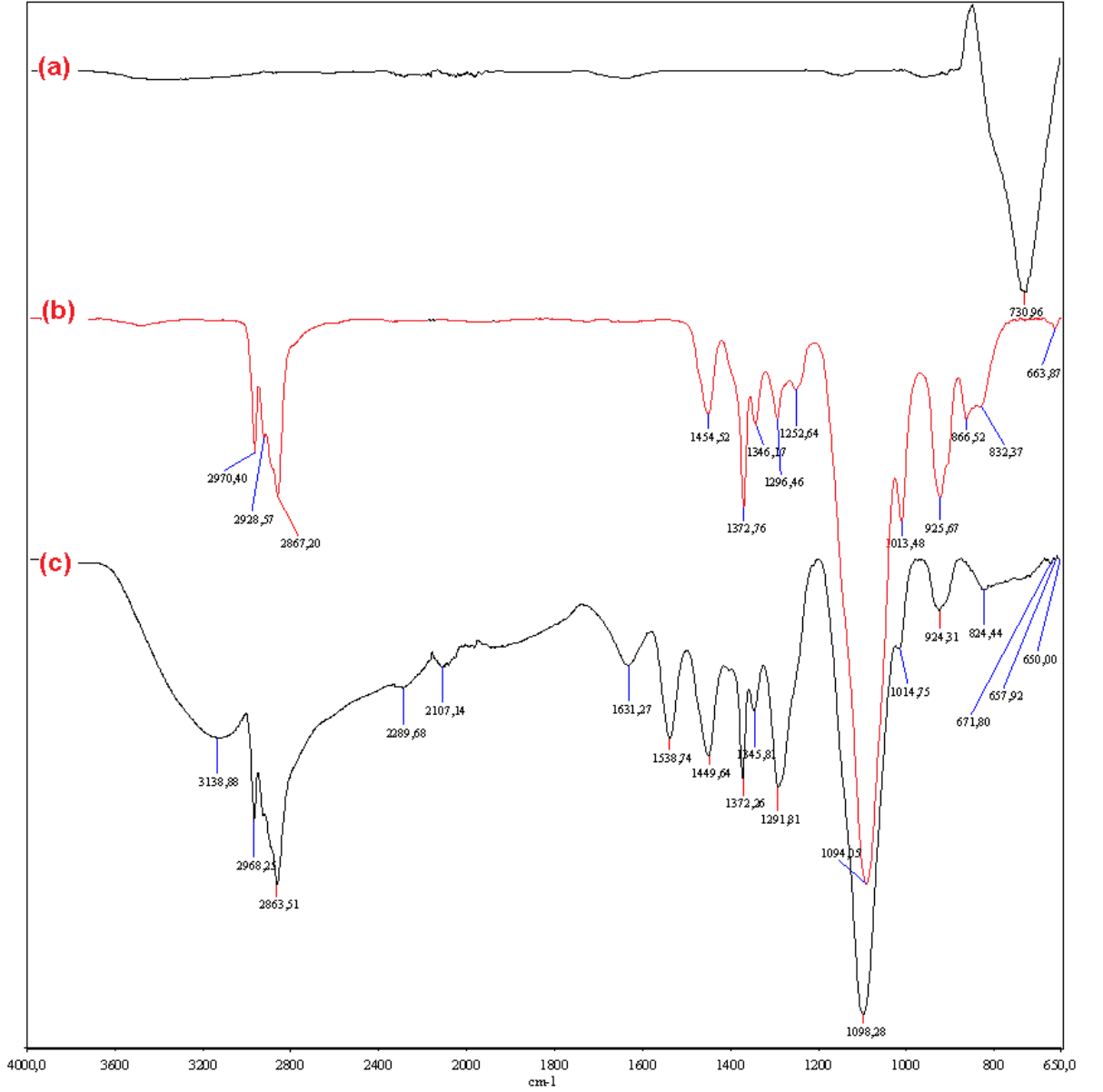
4.1 YM-TiO₂ Nanotaneciklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sentezlenen YM-TiO₂ nanotaneciklerinin kimyasal yapısı FT-IR ile karakterize edildi. Bu amaçla YM-TiO₂ nanotaneciklerinin FT-IR spektrumu anataz TiO₂ ve yüzeyi modifiye etmek amacıyla kullanılan Pluronic L 121 (PEG-blok-PPG-blok-PEG)'in FT-IR spektrumları ile karşılaştırıldı. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.1'de, pik verileri ise Çizelge 4.1'de sunuldu.

Çizelge 4.1 : Anataz TiO₂ (Aldrich), Pluronic L121 ve YM-TiO₂ nanotaneciklerinin FT-IR pik verileri.

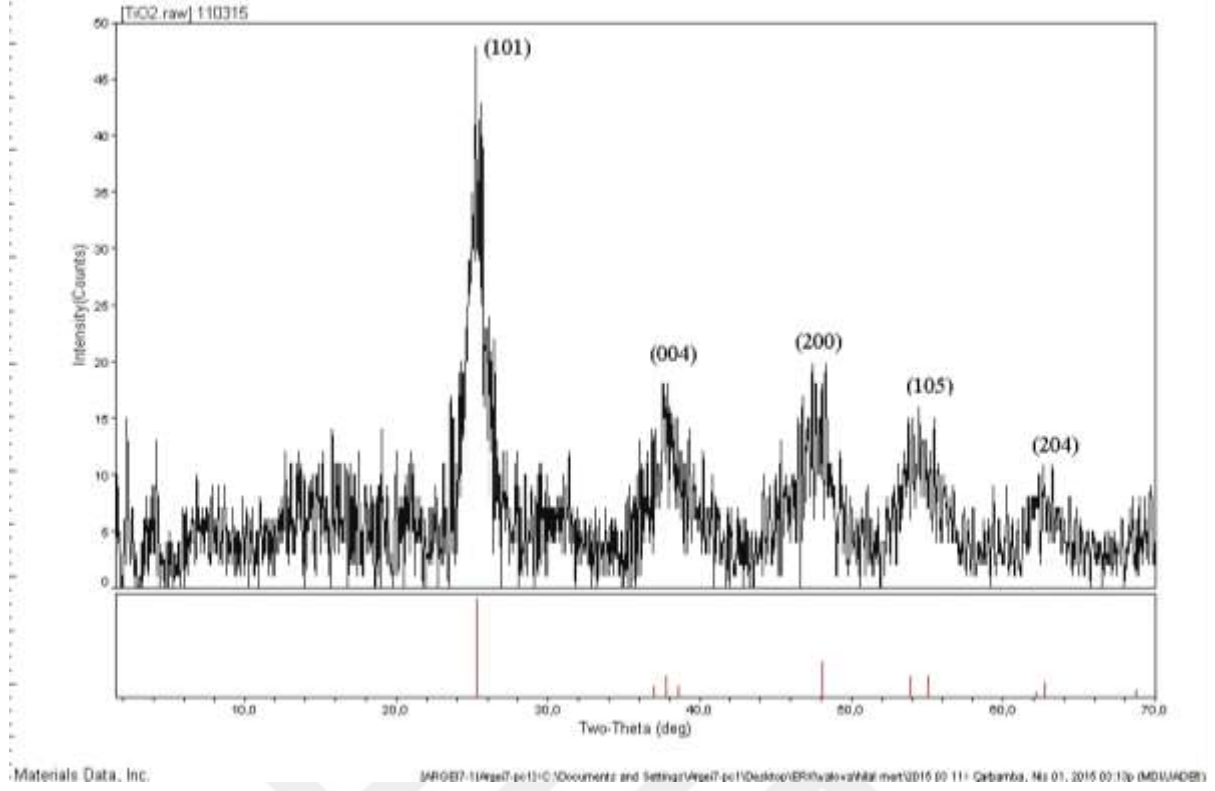
Örnek	IR Bandı (cm ⁻¹)	Tanımı
TiO ₂ (Anataz)	730	Ti-O-Ti
	2970, 2928, 2867	C-H gerilme
Pluronic L121	1454	CH ₃ antisimetrik deformasyon
	1327, 1346, 1296	C-C gerilme
	1252, 1094, 1013	C-O-C eter bağı
	3138 ve 1631	OH gerilme ve titreşim
	2968, 2863	C-H gerilme
YM-TiO ₂	1449	CH ₃ antisimetrik deformasyon
	1372, 1345 ve 1291	C-C gerilme
	1098, 1014	C-O-C eter bağı
	824-650 arasındaki pikler	Ti-O-Ti

FT-IR ile elde edilen verilere göre 1098, 1014, 824, 650, 3138 ve 1631 cm⁻¹'deki pikler PEG-blok-PPG-blok-PEG kaplı YM-TiO₂ nanopartiküllerinin oluşumuna işaret eder: 1098 cm⁻¹ ve 1014 cm⁻¹'deki pikler C-O-C eter bağlarından, 824 cm⁻¹ ve 650 cm⁻¹'deki pikler Ti-O bağlarından, 3138 cm⁻¹ ile 1631 cm⁻¹'deki pikler ise OH bağlarından kaynaklanmaktadır [150].



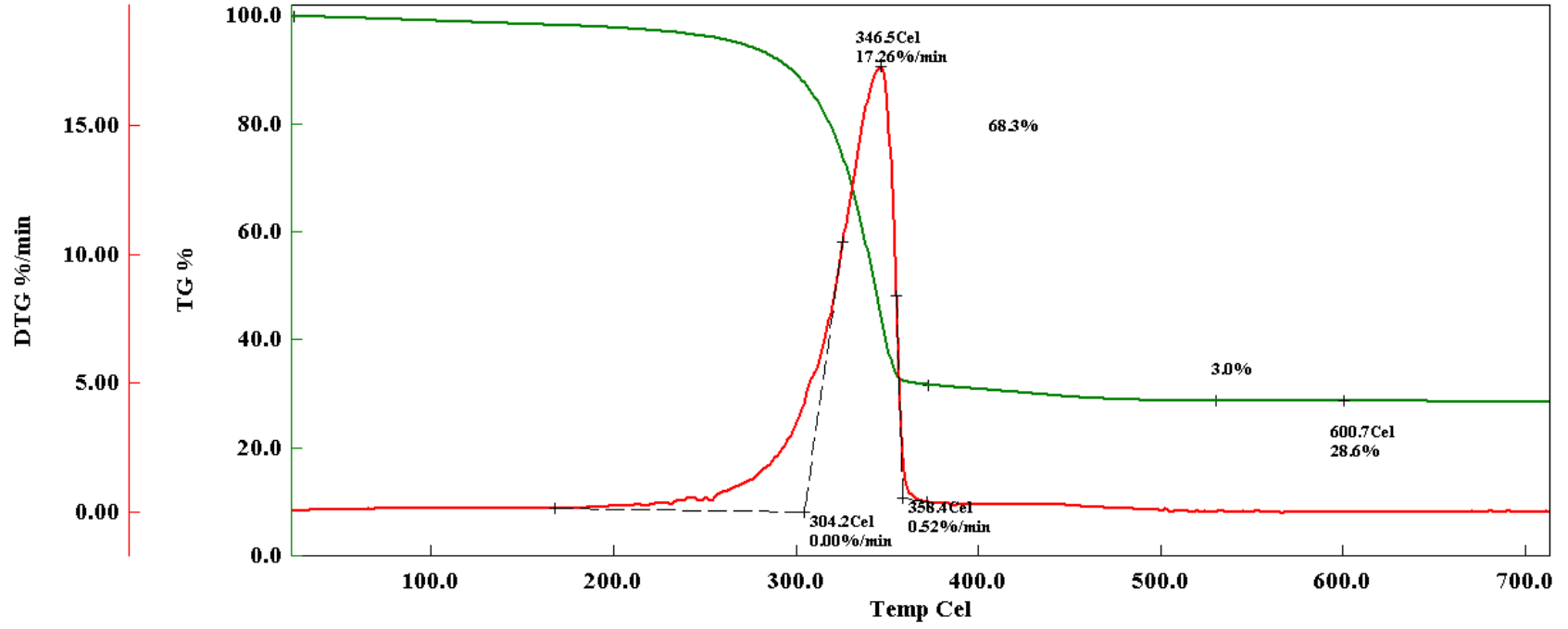
Şekil 4.1 : (a) Anataz TiO₂ (Aldrich), (b) Pluronic L121 (PEG-blok-PPG-blok-PEG) ve (c) YM-TiO₂ nanotaniciklerinin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.2’de verilen YM-TiO₂ nanotaniciklerine ait X-ışınları difraktomu incelendiğinde ortaya çıkan piklerin TiO₂ anataz fazına karşılık geldiği görüldü. Buna göre; 25.20°, 37.80°, 48.04°, 53.890° ve 62.68° 2θ değerlerindeki kuvvetli kristalin piklerin (101), (004), (200), (105) ve (204) kristal düzlemlere karşılık geldiği görüldü. Bu piklerin anataz TiO₂’nin oluşumuna işaret ettiği gözlemlendi [151].



Şekil 4.2 : YM-TiO₂ nanotanciklerinin XRD spektrumu.

Sentezlenen YM-TiO₂ nanotanciklerin yüzeyine tutunan polimerik grupların miktarı termal analiz ile belirlendi ve elde edilen TGA ve DTG termogramları Şekil 4.3’de sunuldu. Verilen termogramlar incelendiğinde elde edilen nanotanciklerin iki adımlı bir ısıl bozunma sergilediği saptandı. Buna göre ilk bozunma adımının 25°C ile ~300°C arasında, ikincisinin ise 300°C’nin üzerinde gerçekleştiği belirlendi. Sunulan TGA termogramından YM-TiO₂ nanotanciklerinin 600°C’ye kadar devam eden sürekli kütle kaybı ile toplam kütlelerinin %71.3’ünü kaybettiği belirlendi. Bu sıcaklığa kadar gerçekleşen kütle kaybı nanotanciklerin yapısında bulunan organik bileşenden (polimer gruplarının ısıl bozunmasından) kaynaklanmaktadır ve yaklaşık olarak YM-TiO₂ nanotanciklerinin yapısındaki polimerik grupların oranına karşılık gelmektedir.



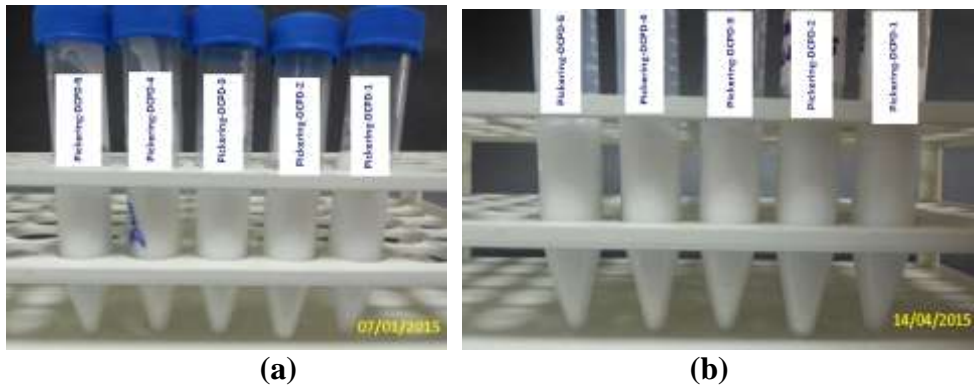
Şekil 4.3 : YM-TiO₂ nanotaniciklerinin TGA ve DTG termogramı.

4.2 PoliDCPD ve Poli-Pickering-DCPD PoliHIPE'lerin Sentezi ve Karakterizasyonu

PoliDCPD monolitleri, poli-Pickering-DCPD'lerin özelliklerinin nanotanecek miktarı ile değişiminin incelenmesinde referans olarak kullanılmak üzere sentezlendi. Emülgatör varlığında w/o türündeki HIPE'lerin kalıplanması ile elde edilen poliDCPD monolitinin morfolojik, mekanik ve ısıl özellikleri incelenerek, farklı oranda nanotanecek kullanılarak hazırlanan poli-Pickering-DCPD'lerin özelliklerinin optimize edilmesinde kullanıldı. Bu kapsamda öncelikle YM-TiO₂ nanotanecekleri kullanılarak kararlı Pickering-emülsiyonların oluşum koşulları ve kararlı kalma süreleri incelendi. Ardından elde edilen kararlı Pickering-emülsiyonların çapraz bağlanması ile hazırlanan poli-Pickering-DCPD monolitlerinin morfolojik, mekanik ve ısıl özellikleri karakterize edildi. Yapılan deneylerin sonuçları aşağıda ayrıntılı olarak tartışıldı.

4.2.1 DCPD Esaslı Pickering-HIPE'lerin Emülsifikasyonu

Pickering-HIPE'ler ağırlıkça %2-10 arasında değişen oranlarda nanotanecek kullanılarak hazırlandı. Oluşan emülsiyonların kararlı kalma süreleri oda sıcaklığında araştırıldı. Bu kapsamda farklı oranlarda nanotanecek içeren Pickering-HIPE'ler kapaklı, şeffaf polietilen tüpler içerisine aktarıldı ve faz ayrılması olayının gerçekleşme süresi gözlemlendi. DCPD esaslı Pickering-HIPE'lerin zamana bağlı kararlılık davranışı Şekil 4.4'de sunuldu. Yapılan gözlemler doğrultusunda Pickering-HIPE'lerin oda koşullarında 90 günden daha uzun bir süre kararlılığını koruduğu ve herhangi bir faz ayrımı gerçekleşmediği saptandı. Oda koşullarında beklenen kararlılık davranışını sergileyen emülsiyonların çapraz bağlanma sıcaklığı olan 80°C'de de kararlılıklarını koruduğu ve çapraz bağlanma esnasında (süre: 5 sa) faz ayrılmasına uğramadıkları belirlendi.

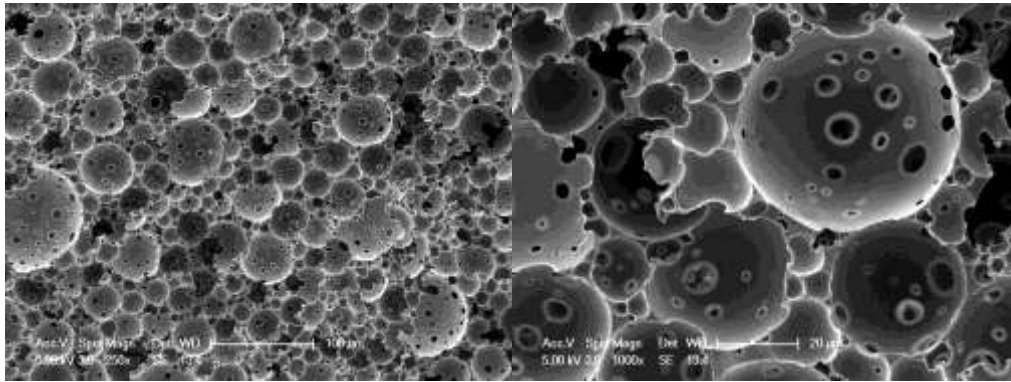


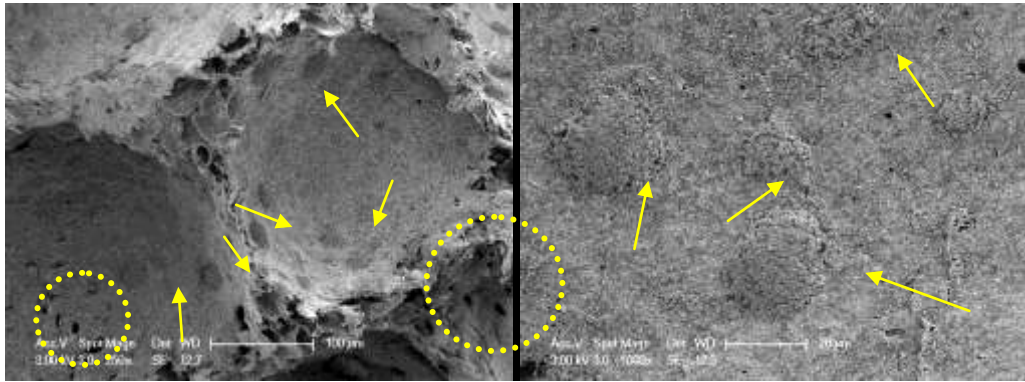
Şekil 4.4 : DCPD esaslı Pickering-HIPE'lerin kararlılığı; (a) 0. gün ve (b) >90 gün.

4.2.2 Morfolojik Özellikler

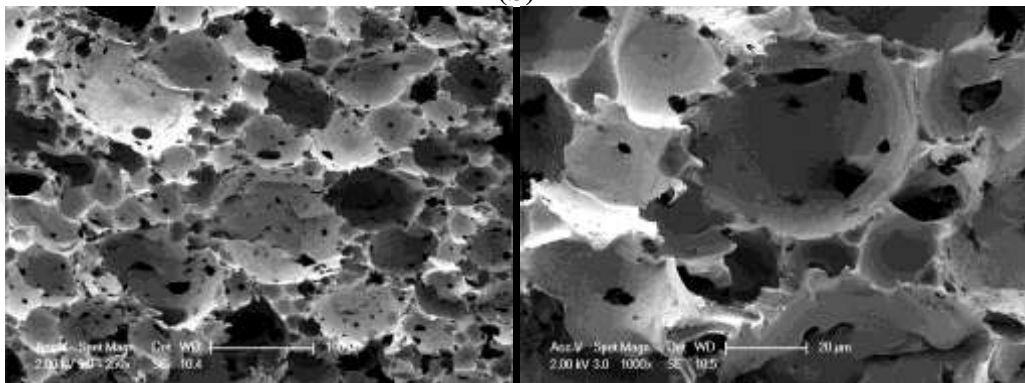
Hazırlanan DCPD esaslı poliHIPE ve poli-Pickering-HIPE monolitlerinin morfolojik yapısı SEM ile incelendi ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.5’de sunuldu. Şekil 4.5 (a)’da verilen SEM görüntüsü incelendiğinde DCPD esaslı HIPE ile hazırlanan poliDCPD monolitinin açık hücreli yapıya sahip klasik poliHIPE morfolojisi sergilediği belirlendi. Ağırlıkça %2 oranında nanotanecek içeren poli-Pickering-DCPD monolitinin Şekil 4.5 (b)’de sunulan SEM görüntüsü incelendiğinde nanotaneceklerin su damlacıklarının homojen olarak dağılmasında yetersiz kaldığı ve bunun sonucunda oluşan yapıda gözenek geçitlerinin kapalı olduğu, dolayısıyla elde edilen monolit morfolojisine kapalı hücrelerin hakim olduğu saptandı. Ağırlıkça %4-10 aralığında YM-TiO₂ içeren poli-Pickering-DCPD monolitlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise (Şekil 4.5 (c-f)) gözenek geçitleri ile birbirine bağlı açık hücreli bir morfoloji oluştuğu gözlemlendi. Sonuç olarak; DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE monolitlerinde YM-TiO₂ miktarı arttıkça gözenek geçitlerinin arttığı ve hücre boyutlarının küçüldüğü saptandı.

PoliDCPD ve poli-Pickering-DCPD monolitlerinin yüzey alanı (S_{BET}) azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodu uygulanarak hesaplandı, elde edilen veriler Çizelge 4.2’de sunuldu. Sunulan veriler incelendiğinde YM-TiO₂ miktarının artması ile DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE monolitlerinin spesifik yüzey alanının arttığı belirlendi.

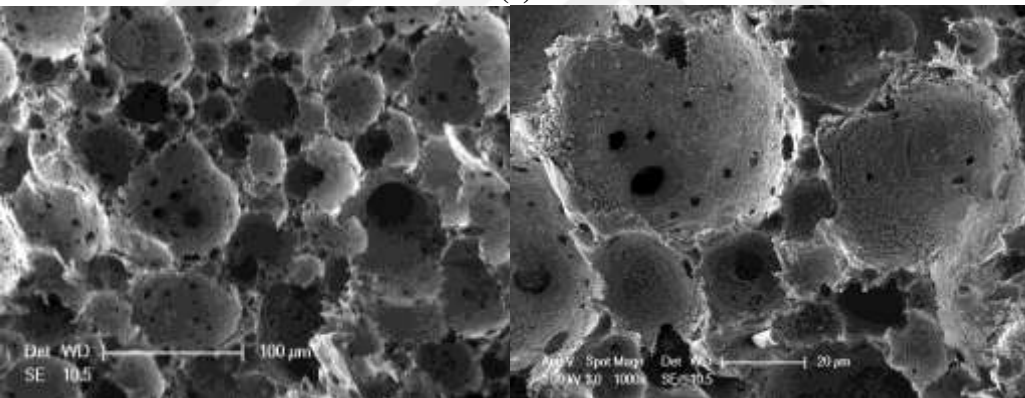




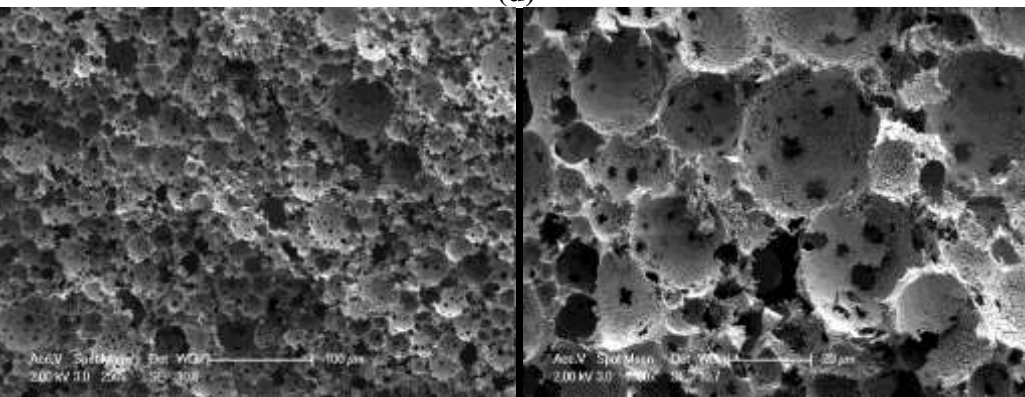
(b)



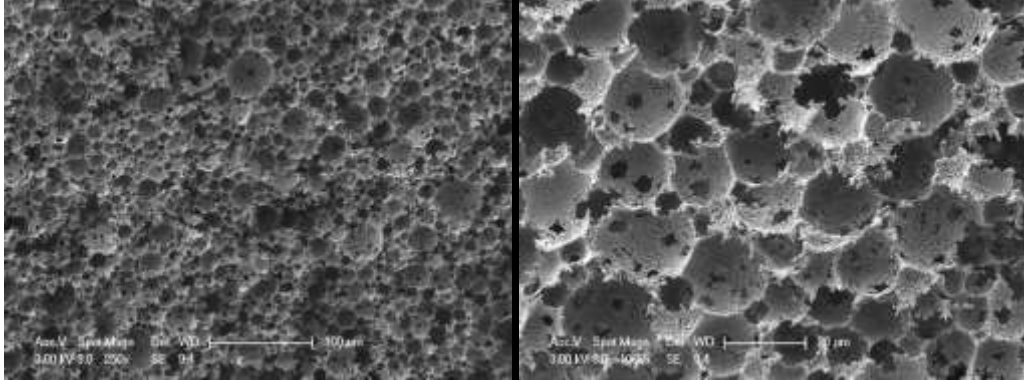
(c)



(d)



(e)



(f)

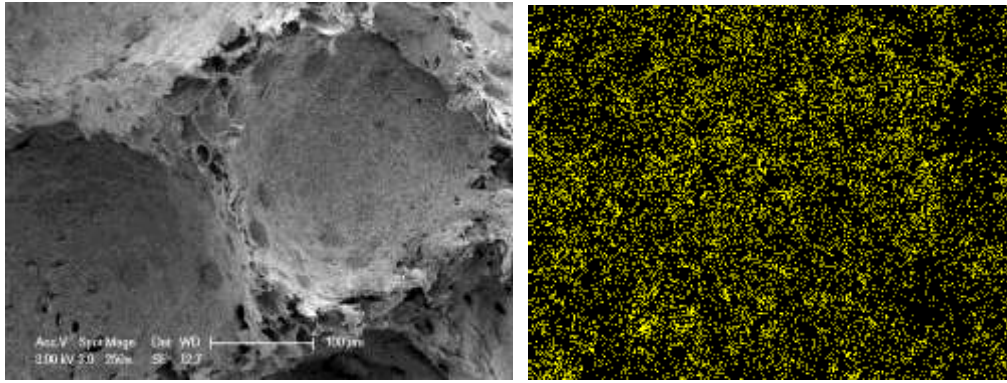
Şekil 4.5 : (a) poliDCPD monolitinin ve (b) %2, (c) %4, (d) %6, (e) %8 ve (f) %10 oranında YM-TiO₂ nanotaneği ile hazırlanan poli-Pickering-DCPD monolitlerinin SEM görüntüsü. (Şekil 4.5(b): ok (→) ile işaretli bölgeler tıkanmış gözenek geçitleri; daire (○) içindeki bölgeler açık gözenek geçitleri).

Çizelge 4.2 : Poli-Pickering-DCPD'lerin spesifik yüzey alanı ve ortalama hücre boyutu.

PoliHIPE	YM-TiO ₂ (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
poliDCPD	-	4.68
poli-Pickering-DCPD-1	2	2.57
poli-Pickering-DCPD-2	4	2.17
poli-Pickering-DCPD-3	6	4.46
poli-Pickering-DCPD-4	8	5.01
poli-Pickering-DCPD-5	10	10.75

Poli-Pickering-DCPD monolitlerindeki YM-TiO₂ nanotaneçiklerinin polimer matrisi içerisindeki dağılımı SEM-EDX spektroskopisi ile incelendi, elde edilen görüntüler Şekil 4.6'da verildi. Şekilde sunulan görüntüler incelendiğinde toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %2 oranında YM-TiO₂ ile hazırlanan poli-Pickering-DCPD monolitinde (Şekil 4.6(a)) nanotaneçiklerin DCPD matrisi içerisinde homojen olarak dağıtılamadığı ve bu nedenle topaklanma meydana geldiği saptandı. Bu durumun kullanılan nanotaneçik miktarının yağ fazı içerisinde su damlacıklarının homojen olarak dağıtılmasında yetersiz kalmasından ve emülsiyon kararlılığını sağlayamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir: nanotaneçikler yağ-su arayüzeyindeki belirli bölgelerde aglomere olmuş ve gözenek geçitlerini tıkamıştır. Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %4-8 aralığında YM-TiO₂ ile kararlılığın sağlandığı poli-Pickering-DCPD monolitlerinde ise (Şekil 4.6(b-d)) nanotaneçiklerin matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görüldü. Şekil 4.6 (e)'de sunulan ağırlıkça %10 nanotaneçik içeren poli-Pickering-DCPD monolitinin SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde nanotaneçiklerin matriste homojen dağılmadığı saptandı. Bu durumun sürekli faza katılan

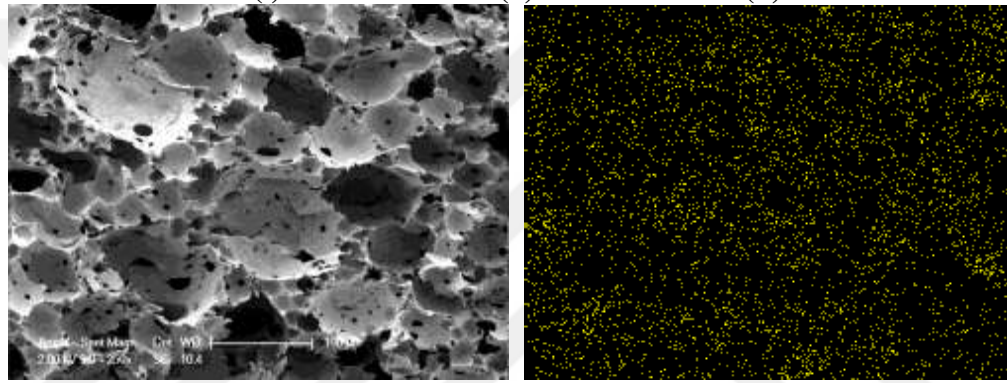
nanotaneceklerin aşırısının yağ damlaları etrafında yoğunlaşmasından ve sürekli fazın çapraz bağlanması ile hücre duvarları içerisinde hapsolmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



(i)

(a)

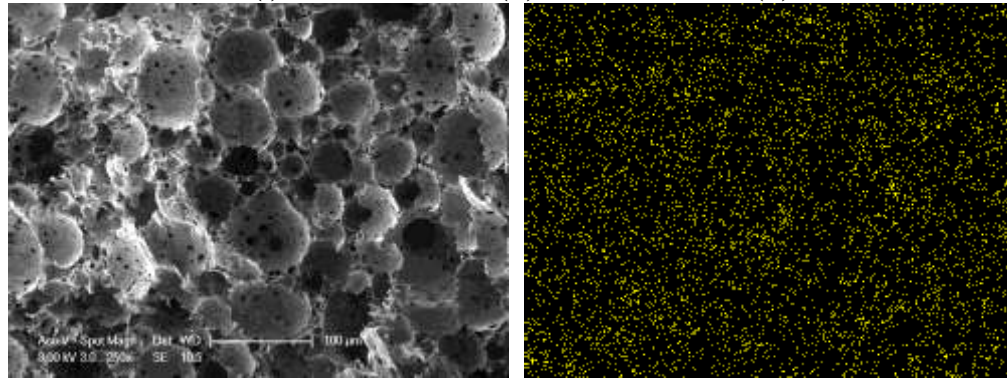
(ii)



(i)

(b)

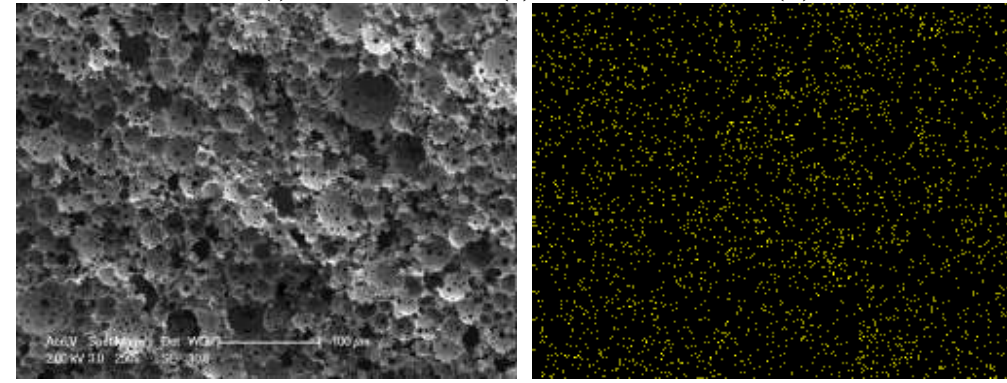
(ii)



(i)

(c)

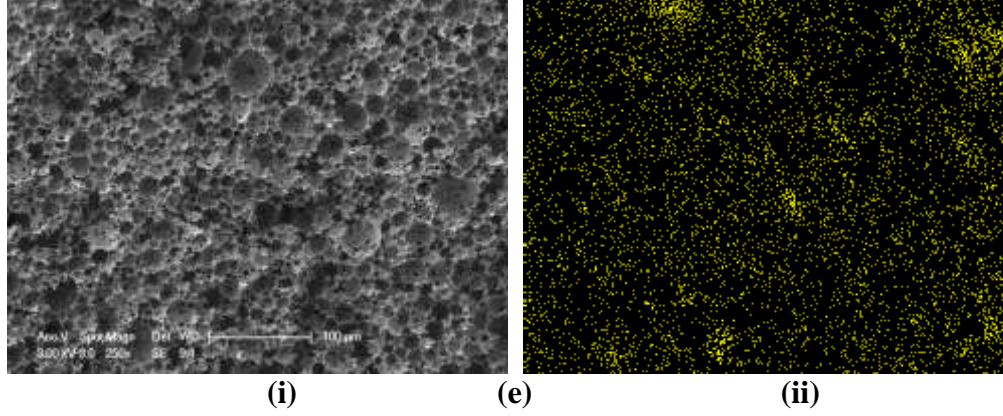
(ii)



(i)

(d)

(ii)



Şekil 4.6 : DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE'lerin (i)SEM, (ii) SEM-EDX spektroskopisi görüntüsü – matristeki titanyum dağılımı. Toplam monomer miktarına göre ağırlıkça (a) %2, (b) %4, (c) %6, (d) %8 ve (e) %10 oranında YM-TiO₂ nanotaneği ile hazırlanan numuneler.

4.2.3 Mekanik Özellikler

PoliHIPE'ler açık hücreli yapı ve yüksek gözenekli polimerler olduğundan mekanik dayanımları oldukça düşüktür. Mekanik özelliklerin geliştirilmesi için çapraz bağ yoğunluğu artırılabilir, HIPE'lerin iç faz hacmi azaltılarak gözeneklilik azaltılabilir, nanotaneçikler ile takviyelendirilmiş kompozit yapı polihIPE'ler hazırlanabilir veya polihIPE'yi oluşturan polimer iskeleti ile kimyasal etkileşime girmeyen ve takviyelendirici özelliği olan ikincil bir polimer kullanılarak yarı-içiçe geçmiş polimer ağı (semi-interpenetrating polymer network) oluşturulabilir [100]. Bununla birlikte sürekli fazı oluşturan monomer(ler) değiştirilerek daha yüksek mekanik mukavemet gösteren polimerik bir matris elde edilebilir [150]. Bu kapsamda daha esnek monomer ve/veya komonomerler kullanılarak ya da DCPD gibi halkalı monomerler kullanılarak daha sağlam bir yapı oluşturulabilir [150].

Bu çalışmada yukarıda sayılan yaklaşımların iki tanesi aynı anda kullanıldı: polihIPE hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan kırılmalı yapı klasik poli(stiren-ko-divinilbenzen) matrisi yerine daha esnek ve sağlam bir iskelet oluşturan poliDCPD matrisi seçildi. Buna ek olarak nanotaneçikler ile takviyelendirilmiş kompozit polihIPE'ler YM-TiO₂ ile kararlılığı sağlanan Pickering-HIPE'lerden hazırlandı. Elde edilen poli-Pickering-DCPD'lerin mekanik özellikleri hazırlanan numunelere basma testleri uygulanarak içerdiği nanotaneçik miktarına bağlı olarak belirlendi. Basma testleri ile cihazın orijinal yazılımından hesaplanan basma modülü ve basma dayanımı değerleri Çizelge 4.3'de sunuldu. Elde edilen sonuçlar referans olarak hazırlanan poliDCPD monolitinin mekanik özellikleri ile karşılaştırılarak tartışıldı.

Çizelge 4.3 : PoliDCPD ve poli-Pickering-DCPD'lerin mekanik özellikleri.

poliHIPE	Basma Modülü (MPa)	Basma Dayanımı (kPa)
poliDCPD	23.8	6.8
poli-Pickering-DCPD-1	25.5	25.2
poli-Pickering-DCPD-2	6.6	8.9
poli-Pickering-DCPD-3	9.5	-
poli-Pickering-DCPD-4	21.3	13.3
poli-Pickering-DCPD-5	6.9	-

Çizelgede sunulan veriler incelendiğinde Pickering emülsiyonların hazırlanmasında kullanılan YM- TiO₂ nanotaneçiklerinin miktarı ile mekanik özellikleri değişimi arasında bir korelasyon olmadığı ve hatta bileşime nanotaneçik katılmasıyla elde edilen monolitlerin basma modüllerinin ve dayanımlarının beklenilenin aksine poliDCPD monolitine kıyasla önemli ölçüde azaldığı tespit edildi. Bu sonucun hazırlanan monolitlerin oksidatif bozunmasına bağlı olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir.

DCPD esaslı HIPE ve Pickering-HIPE kalıplarının ROMP ile çapraz bağlanması yoluyla sentezlenen monolitlerde polimer ana zinciri doymamış çifte bağlar içermektedir. Bu nedenle elde edilen malzemeler oksidasyona karşı oldukça hassastır. Bileşimsel olarak oksidasyona açık olan bu malzemelerde öncelikle yüzeyde başlayan oksidatif bozunma zamanla iç kısımlara doğru yayılmaktadır. Bunun sonucunda ise mekanik dayanım hızla azalmaktadır. Pickering-HIPE'lerden elde edilen monolitler durumunda yapıdaki YM-TiO₂ nanotaneçiklerinin varlığı oksidatif degradasyon hızını poliDCPD monolitlerine göre daha fazla arttırmaktadır. Bölüm 4.3'de ayrıntılı olarak açıklanan antioksidasyon çalışmaları ile elde edilen monolitlerin oksidatif degradasyonu önemli ölçüde inhibe edilerek poli-Pickering-DCPD'lerin mekanik özellikleri poliDCPD'ye göre önemli ölçüde artırıldı.

4.2.4 Isıl Özellikler

YM-TiO₂ ile kararlılığı sağlanan poli-Pickering-DCPD'lerin ısıl özellikleri TGA ile içerdiği nanotaneçik miktarına bağlı olarak karakterize edildi. Elde edilen sonuçlar referans olarak hazırlanan poliDCPD monolitinin ısıl özellikleri ile karşılaştırılarak tartışıldı. PoliDCPD monolitinin TGA analizi ile elde edilen TGA ve DTG termogramları sırasıyla Şekil 4.7 ve 4.8; poli-Pickering-DCPD monolitlerinin TGA ve DTG termogramları ise sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'da sunuldu. Tüm monolitler için cihazın orijinal yazılımı kullanılarak saptanan bozunma başlangıç sıcaklığı (%10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, T_{d10}), orta nokta

bozunma sıcaklığı (%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, T_{d50}), maksimum bozunma sıcaklığındaki bozunma hızı (T_{max} 'da V_{max}) ve kalan kül miktarı değerleri Çizelge 4.4'de verildi.

Şekil 4.7'de verilen TGA ve DTG termogramları incelendiğinde poliDCPD monolitinin üç adımlı bir ısıl bozunma sergilediği gözlemlendi. Bu bozunma adımlarından ilki yaklaşık 100°C 'ye kadar devam etmekte olup malzemenin yapısındaki suyun uzaklaşmasına ait kütle kaybıdır. Bunu takip eden ikinci bozunma adımının ise yaklaşık 175°C 'ye kadar devam ettiği ve en yoğun kütle kaybının 350°C ile 500°C arasında gerçekleştiği belirlendi.

DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE'lerin Şekil 4.9 ve 4.10'da sunulan TGA ve DTG termogramları incelendiğinde ise numunelerin hepsinde 100°C civarında küçük bir kütle kaybı gerçekleştiği görüldü. Bu kütle kaybı poli-Pickering-DCPD'lerin hücreli yapısında hapsedilen suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra tüm poli-Pickering-DCPD monolitlerinde ısıl bozunmanın iki adımlı olarak gerçekleştiği belirlendi. Buna göre; 100°C 'nin üzerinde başlayan ve yaklaşık 320°C 'ye kadar devam eden ilk kütle kaybının YM-TiO₂ nanotaniciklerinin yüzeyindeki polimer gruplarının bozunmasından, 320°C 'den 550°C 'ye kadar devam eden ikinci kütle kaybının ise DCPD matrisinin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

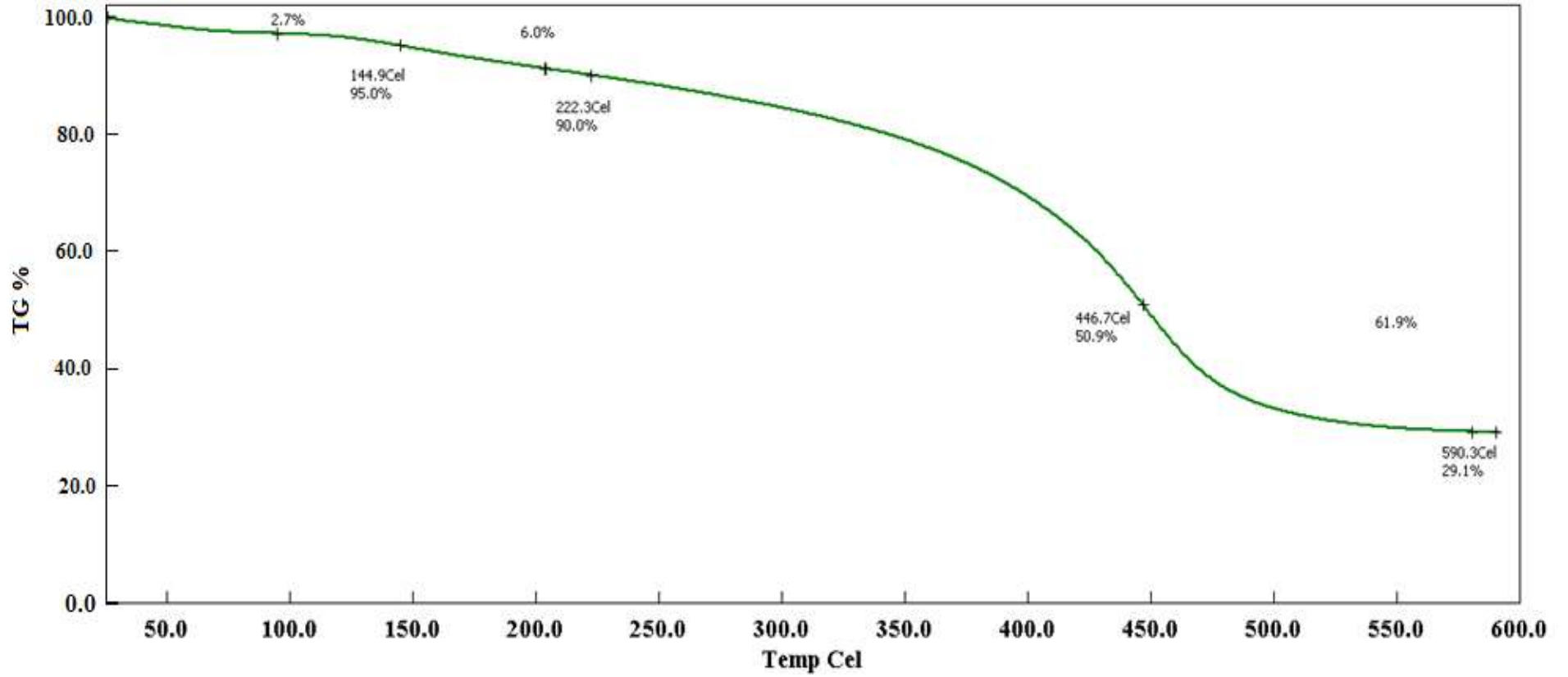
Çizelge 4.4 : PoliDCPD ve poli-Pickering-DCPD monolitlerinin ısıl özellikleri.

HIPE	T_{d10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{d50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} 'da V_{max} ($^{\circ}\text{C}$ 'de $\% \text{dak}^{-1}$)	Kül (%ağırlık)
poliDCPD	220.1	445.3	454.3'da 10.2	27.2
poli-Pickering-DCPD-1	342.2	455.3	454.7'da 9.9	19.1
poli-Pickering-DCPD-2	283.5	455.7	455.1'da 7.4	26.6
poli-Pickering-DCPD-3	288.9	447.1	446.4'da 8.5	20.6
poli-Pickering-DCPD-4	403.3	461.4	448.0'da 10.3 463.4'da 10.4	25.1
poli-Pickering-DCPD-5	343.8	458.3	454.3'da 9.5 466.1'da 9.5	22.8

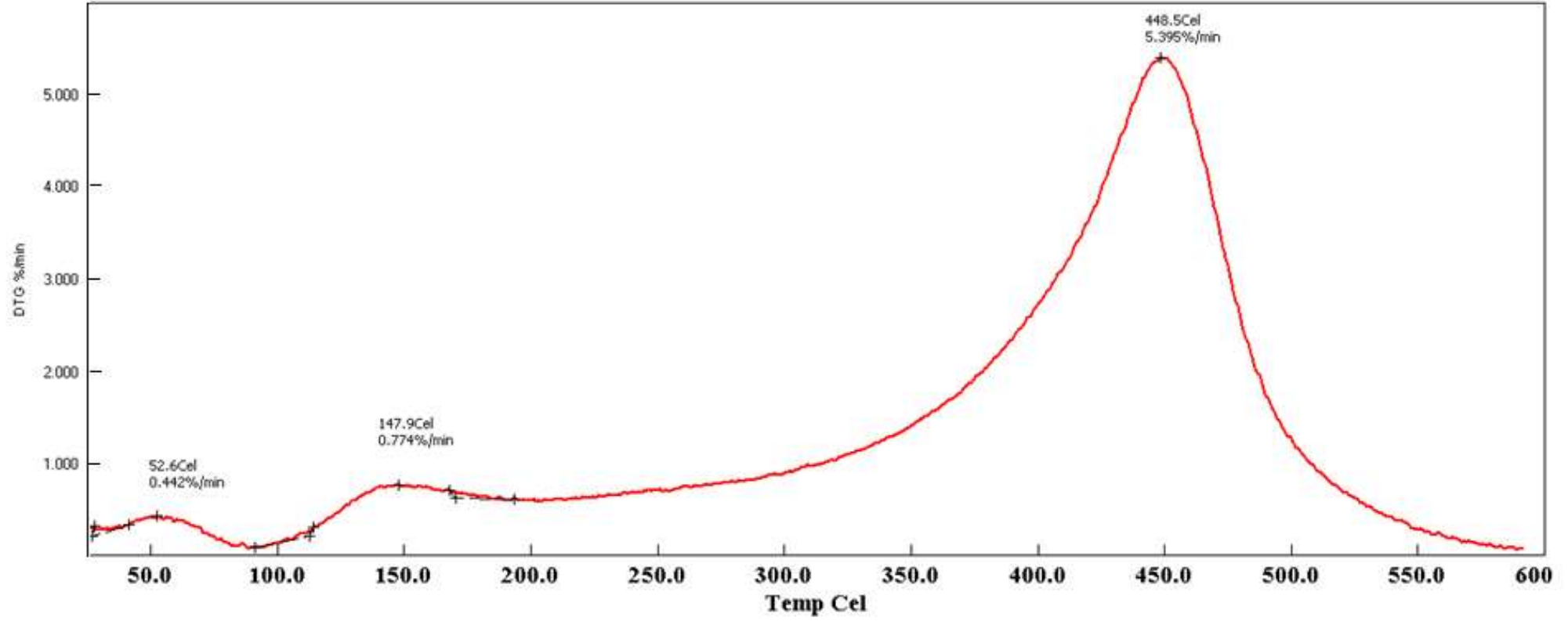
Çizelge 4.4'de sunulan veriler incelendiğinde poli-Pickering-DCPD monolitlerine ait T_{d10} ve T_{d50} değerlerinin poliDCPD monolitine göre belirgin olarak arttığı ancak bu artışın nanotanicik miktarı ile orantılı gerçekleşmediği saptandı. Bunun yanı sıra ağırlıkça %2-6 aralığında değişen oranlarda YM-TiO₂ nanotanicigi içeren poli-Pickering-DCPD monolitlerinin, poliDCPD gibi tek bir maksimum bozunma sıcaklığına sahip olduğu saptandı. Poli-Pickering-DCPD monolitlerinin T_{max} 'da V_{max} değerleri incelenerek poliDCPD'nin

değerleri ile karşılaştırıldığında bozunma hızlarında belirgin bir değişim olmadığı tespit edildi. Ancak Şekil 4.10'da sunulan poli-Pickering-DCPD'lerin DTG termogramları ile Çizelge 4.4'de verilen T_{max} 'da V_{max} değerleri incelendiğinde ağırlıkça %8 ve %10 oranında YM-TiO₂ nanotaneceği ile hazırlanan monolitlerde iki farklı maksimum noktası olduğu tespit edildi. Bu durumun yapıdaki artan nanotanecek miktarına bağlı olarak ortaya çıkan faz ayrılması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Nanotaneceklerin miktarının artmasıyla yüzey modifikasyonu sağlayan polimerik grupların miktarı da artmaktadır. Bu gruplar yapı içerisinde ayrı bir faz davranışı göstermektedir. DTG termogramlarında görülen iki farklı maksimumdan ilki yüzey modifikasyonu sağlayan polimerik grupların bozunması ikincisi ise DCPD matrisinin bozunması ile ilişkilidir.

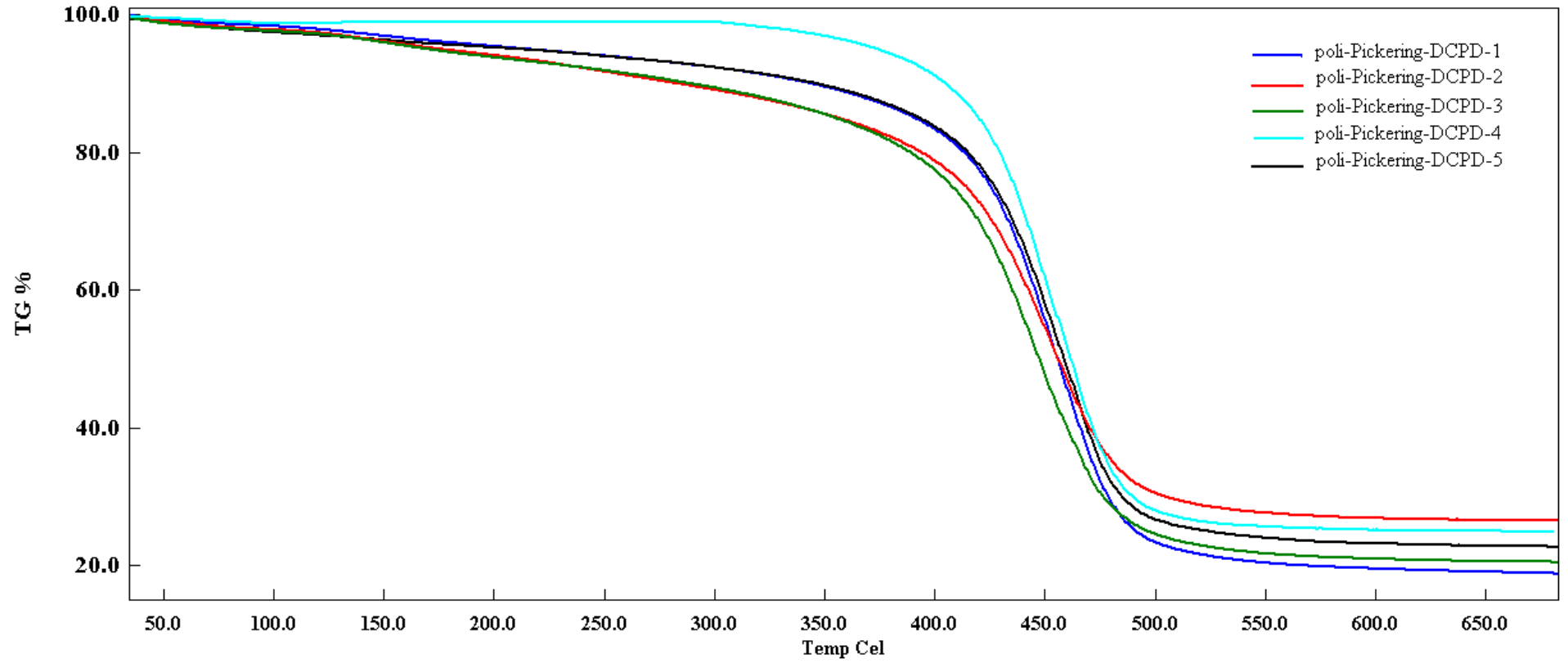




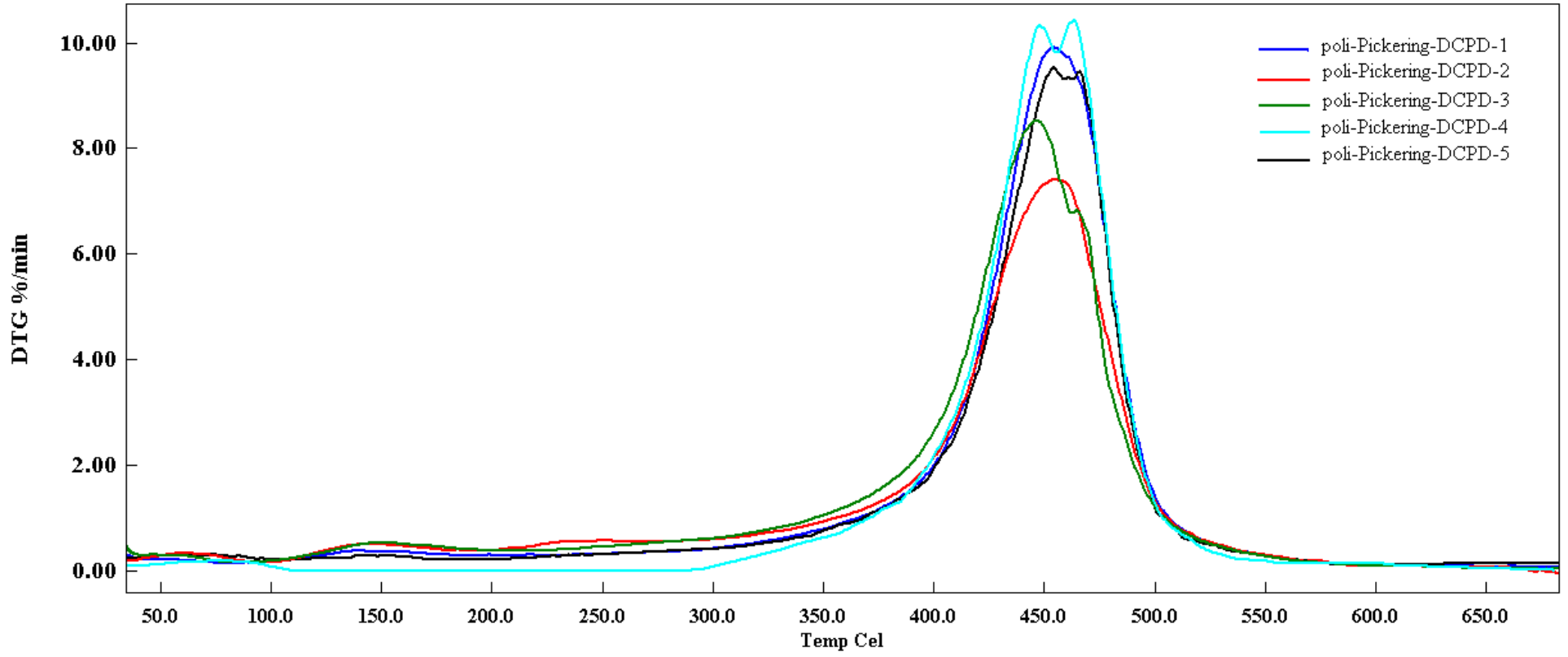
Şekil 4.7 : PoliDCPD monolitinin TGA termogramı



Şekil 4.8 : PoliDCPD monolitinin DTG termogramı



Şekil 4.9 : DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE nanokompozitlerinin TGA termogramları.



Şekil 4.10 : DCPD esaslı poli-Pickering-HIPE nanokompozitlerinin DTG termogramları

4.3 PoliHIPE'lerin ve Poli-Pickering-HIPE'lerin Oksidasyon Dayanımının Arttırılması

PoliDCPD ve poli-Pickering-DCPD'lerin hazırlanmasında ROMP kullanılması ana zincirinde çifte bağlar bulunan polimerlerin elde edilmesine olanak verir. Bu durum elde edilen monolitlerin ileriye dönük uygulamaları için fonksiyonlandırılmalarında bir avantaj sağlar. Fakat ana zincir yapısında yer alan bu çifte bağlar malzemelerin hava ile temas etmesi sonucunda renklerinin beyazdan sarıya dönerken mekanik özelliklerinin de hızla gerilemesine neden olur. Bu kapsamda tez çalışmasının bu aşamasında HIPE ve Pickering-HIPE kalıplarının ROMP ile çapraz bağlanması ile elde edilen poliDCPD ve poli-Pickering-DCPD monolitlerinin oksidasyonunun inhibe edilmesi amacıyla oksidasyon dayanımını arttırma çalışmaları yapıldı. Bu amaçla emülsiyonların sürekli fazı ile uyumlu ticari bir antioksidant kullanılarak poliHIPE ve poli-Pickering-HIPE'lerin oksidasyonu inhibe edildi. Ancak ağırlıkça %2 oranında nanotaneçik ile kararlılığı sağlanan Pickering-HIPE'lerin çapraz bağlanmasıyla elde edilen monolitler kapalı hücre morfolojisi sergilediğinden (*bknz.* Bölüm 4.2.1) antioksidasyon denemelerinde kullanılmadı. Bunun yanı sıra YM-TiO₂ nanotaneçikleri ile kararlılığı sağlanan Pickering-HIPE'lerde sürekli faz bileşimine antioksidant katılmasıyla birlikte artan nanotaneçik miktarına da bağlı olarak sinerjik bir etki ortaya çıktığı ve emülsiyon kararlılığının azaldığı gözlemlendi. Bu emülsiyonlar çapraz bağlanma sırasında faz ayırımına uğradığından ağırlıkça %8 ve 10 oranında nanotaneçik içeren Pickering-HIPE'lerden monolit elde edilemedi.

Oksidasyonun önlenmesi amacıyla bileşime katılan antioksidantın etkisi atmosfer şartlarında bekletilen poliDCPD ve poli-Pickering-DCPD monolitlerinin mekanik özelliklerindeki değişimin zamana bağlı olarak incelenmesiyle belirlendi ve antioksidant kullanılmadan hazırlanan monolitlerin mekanik özellikleri ile karşılaştırıldı. Bu amaçla hazırlanan monolitlerin basma modülleri ve basma dayanımları 4 haftalık bir periyotla ölçüldü ve cihazın orijinal yazılımından elde edilen verilerin haftalara göre değişimi Çizelge 4.5'de sunuldu.

Çizelge 4.5 : Antioksidantsız ve antioksidant katkılı poliHIPE ve poli-Pickering-HIPE'lerin mekanik özelliklerinin zamana bağlı değişimi.

PoliHIPE	Zaman (Hafta)	Antioksidantsız		Antioksidant Katkılı	
		E_c (MPa)	σ_c (MPa)	E_c (MPa)	σ_c (MP)
PoliDCPD	0	43.60	0.21	99.1	0.15
	1	34.60	0.26	89.6	0.14
	2	-	-	81.2	0.17
	3	-	-	69.4	0.12
	4	-	-	57.6	0.38
Poli-Pickering-DCPD-2 (%4 YM-TiO ₂)	0	6.6	0.89	278	0.76
	1	-	-	188	0.18
	2	-	-	185	0.18
	3	-	-	161	0.21
	4	-	-	149	0.20
Poli-Pickering-DCPD-3 (%6 YM-TiO ₂)	0	9.5	-	153	0.59
	1	-	-	149	0.35
	2	-	-	129	0.25
	3	-	-	128	0.21
	4	-	-	110	0.15

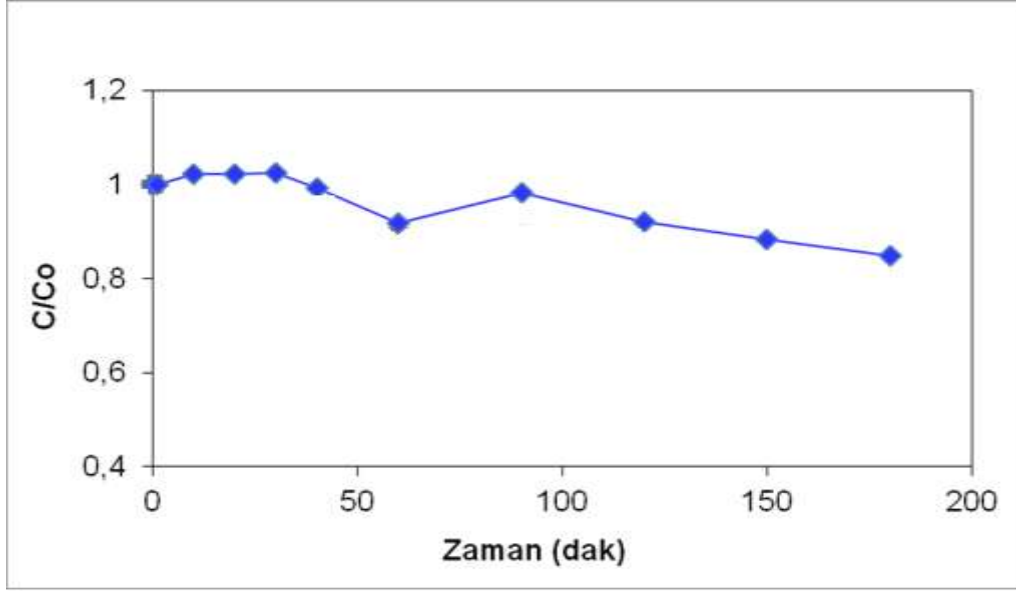
Çizelge 4.5’de sunulan veriler incelendiğinde antioksidantın poliDCPD monolitinin mekanik dayanımı üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Antioksidant içermeyen poliDCPD monolitinin t=0 anında ölçülen basma modülü 43.6 MPa iken, antioksidant katkılı monolitinki 89.6 MPa’dır. Bununla birlikte antioksidant katkılı monolit 4 hafta sonunda ölçülen basma modülü değeri 57.6 MPa’dır. Bu sonuç atmosfer şartlarında bekletilen antioksidant katkılı monolit numunelerinin mekanik

dayanımının, 4 haftalık bir periyot sonunda bile antioksidant katkısı olmadan hazırlanan monolitlerden daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Antioksidant katkısının etkisinin Pickering-HIPE'lerden yola çıkılarak elde edilen monolitlerde daha belirgin olduğu saptandı. Ağırlıkça %4 ve 6 oranında nanotanecek içeren monolitlerde sürekli faz bileşimine antioksidant katılmasının basma modülünü antioksidantsız eşdeğerlerine göre sırasıyla 42 kat ve 16 kat arttırdığı saptandı. Buna göre %4 oranında nanotanecek içeren antioksidantsız monolitin $t=0$ anındaki basma modülü 6.6 MPa olarak ölçülürken eşdeğeri olan antioksidant katkılı monolitin $t=0$ anındaki basma modülü 278 MPa, 4 hafta sonundaki basma modülü ise 149 MPa olarak ölçüldü. %6 oranında nanotanecek içeren antioksidantsız monolit ile bunun eşdeğeri olan antioksidant katkılı monolitin $t=0$ anındaki basma modülleri ise sırasıyla 9.5 MPa ve 153 MPa olarak ölçüldü. Buna ek olarak antioksidant katkılı eşdeğer monolitin 4 hafta sonundaki basma modülü değerinin de antioksidantsız monolite göre yaklaşık 12 kat daha yüksek olduğu saptandı. Sonuç olarak; antioksidasyon çalışmaları ile malzemelerin oksidasyon dayanımı belirgin olarak arttırılmakla birlikte mekanik özellikleri de önemli ölçüde iyileştirildi.

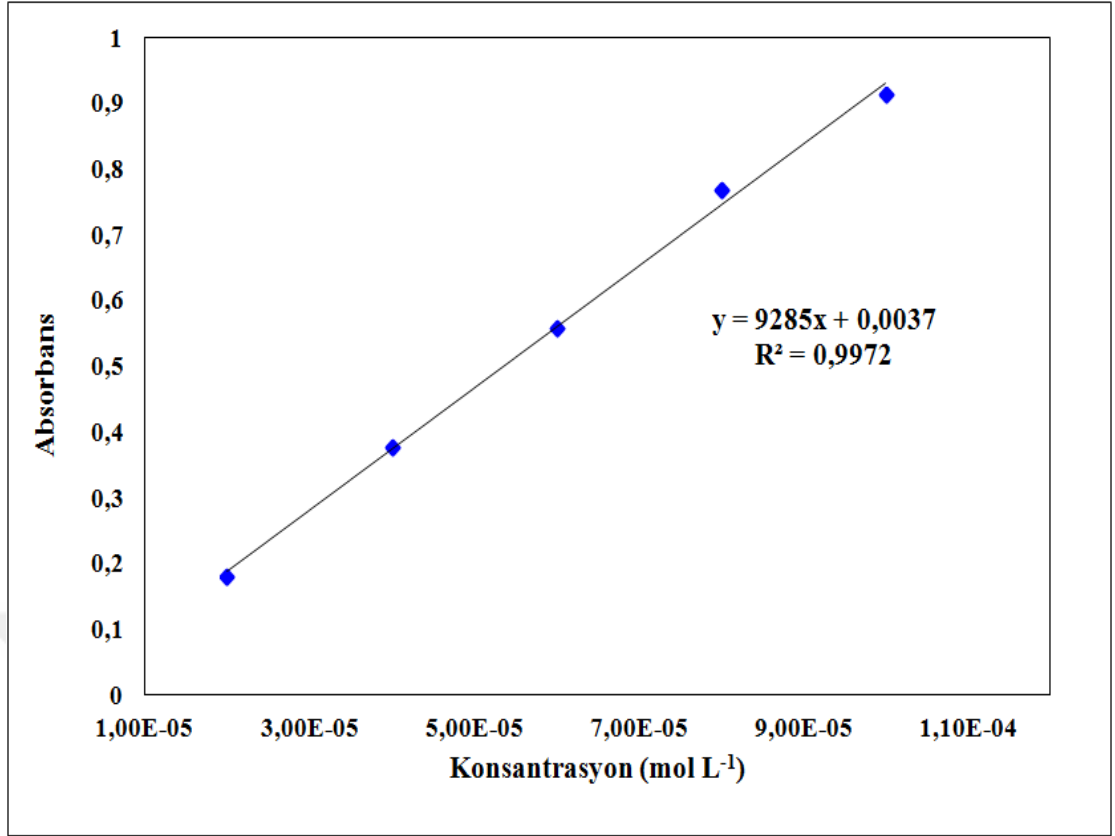
4.4 Fotokatalitik Bozunma

Tez çalışması kapsamında hazırlanan YM-TiO₂ nanopartikülleri ile birleştirilmiş poli-Pickering-HIPE'lerin heterojen fotokatalitik bozunmadaki etkinliği fotokatalitik bozunma çalışmaları ile 4-NP üzerinde denendi. Fotokatalitik bozunma deneylerinde kullanılmak üzere en iyi morfolojinin görüldüğü poli-Pickering-DCPD-2 monoliti seçildi. Buna göre 1×10^{-4} M başlangıç konsantrasyonuna sahip 4-NP'nin poli-Pickering-DCPD varlığındaki kinetik bozunma davranışı incelendi. Elde edilen veriler Şekil 4.11'de sunuldu. Şekil incelendiğinde 180 dakikalık UV aydınlatmasının sonunda 4-NP'nin konsantrasyonunun poli-Pickering-DCPD varlığında %15.2, oranında azaldığı belirlendi.

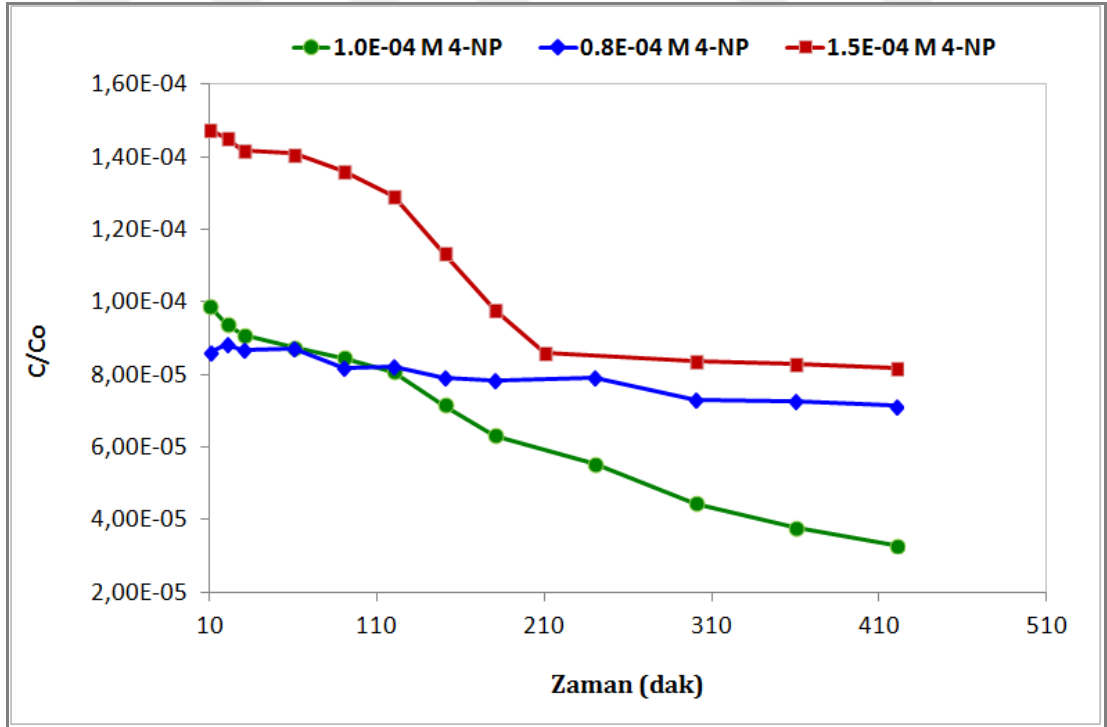


Şekil 4.11 : 4-NP'nin poli-Pickering-HIPE fotokatalizörü varlığındaki kinetik bozunma davranışı.

Poli-Pickering-DCPD monolitin fotokatalitik bozunma kinetiği farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip 4-NP çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. Her çalışmanın başlangıcında 4-NP maddesinin konsantrasyon değerlerini doğru olarak belirleyebilmek amacıyla konsantrasyonu bilinen örneklerle $(2.0-10.0) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyon aralığında kalibrasyon eğrisi oluşturuldu ve Şekil 4.12'de sunuldu. Ardından fotokatalizör olarak toz haline getirilmiş poli-Pickering-DCPD (0.1 g/250 mL) kullanılarak $25^\circ\text{C} \pm 2$ 'de 4-NP'nin fotokatalitik bozunma kinetiği 0.8×10^{-4} , 1.0×10^{-4} ve $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonunda incelendi. Bu denemelerin sonucunda her üç başlangıç konsantrasyonunda da 4-NP'nin belirli oranda bozunduğu saptandı 4-NP'nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik bozunma kinetiği üzerindeki etkisi Şekil 4.13'de sunuldu.



Şekil 4.12 : 4-NP'nin kalibrasyon grafiği.



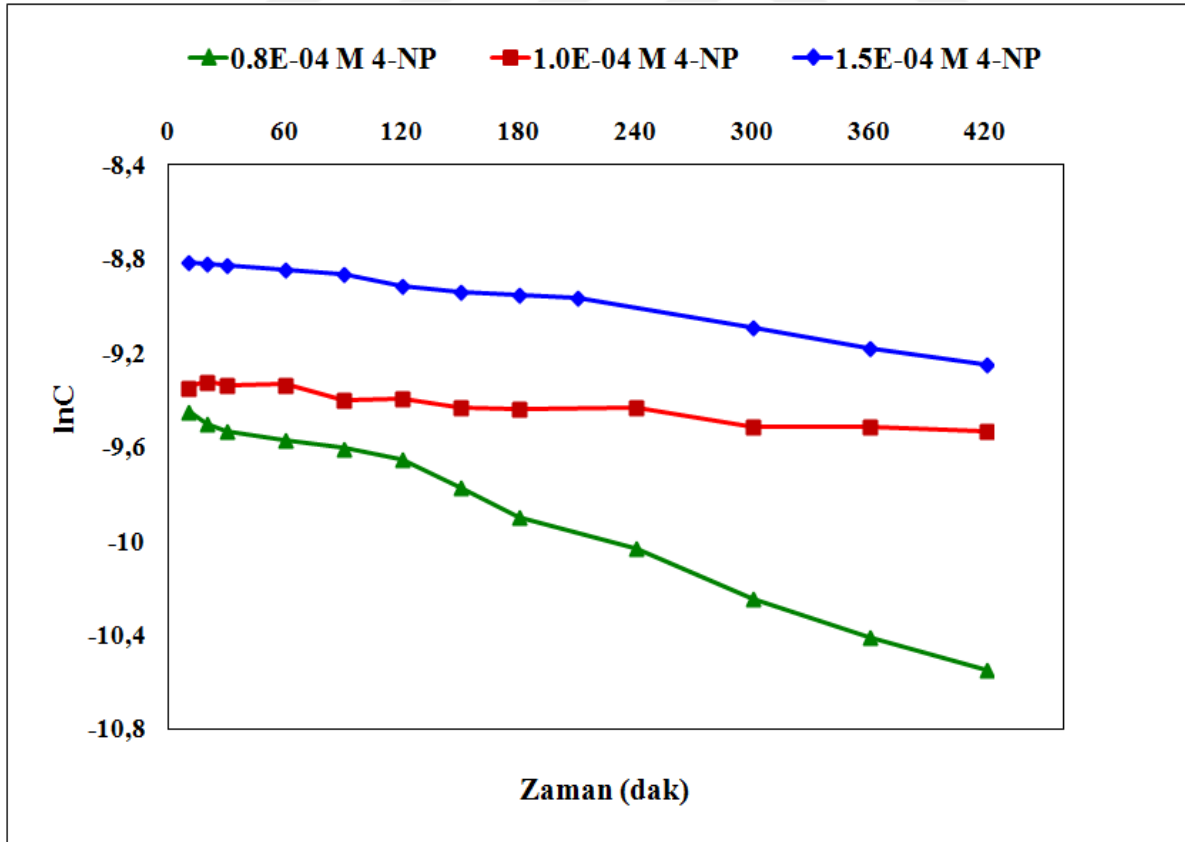
Şekil 4.13 : 4-NP'nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik bozunma kinetiği üzerindeki etkisi.

Fotokatalitik bozunma kinetiği oluşturulan yarı-logaritmik eğriler ile belirlendi. Buna göre; “Co” 4-NP’nin başlangıç konsantrasyonu ve “C” t süresindeki konsantrasyonu olmak üzere $\ln C = -kt + \ln C_0$ denklemi ile ifade edilen birinci mertebeden bir kinetik model izlediği belirlendi. 4-NP’nin farklı başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan bozunma hız sabiti (k_1) değerleri ise Çizelge 4.6’da sunuldu.

Çizelge 4.6 : Yalancı-birinci mertebe hız sabitleri

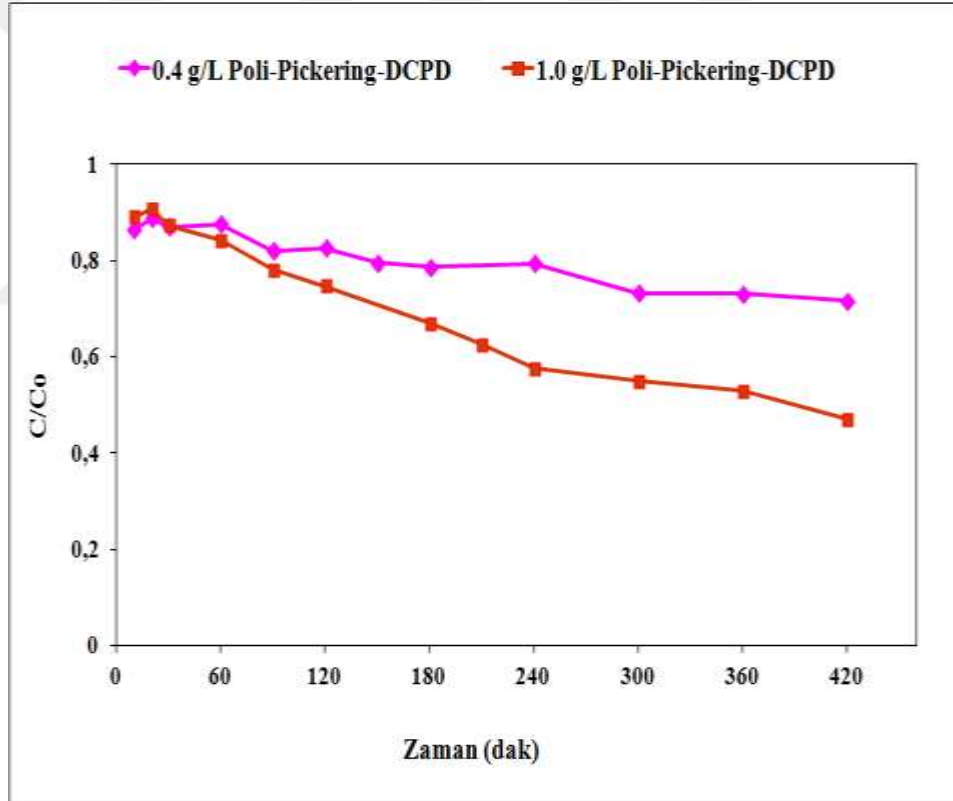
$C_0(x10^4)$	k_1 (dak ⁻¹)	R^2
0,8	0,0011	0,9837
1	0,0005	0,9361
1,5	0,0027	0,9886

Şekil 4.14 ve Çizelge 4.6’da sunulan veriler incelendiğinde fotokatalitik ozunma reaksiyonlarının hız sabitlerinin 4-NP’nin başlangıç konsantrasyonundan etkilendiği saptandı. Buna bağlı olarak fotokatalitik degradasyon işlemlerinin kinetik olarak birinci mertebeye uyduğu ama 4-NP’nin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu için yalancı-birinci mertebeden reaksiyon kinetiğine göre değerlendirilmesi gerektiği belirlendi.



Şekil 4.14 : Yalancı- birinci mertebe hız verileri

Fotokatalitik bozunma işlemine fotokatalizör konsantrasyonunun etkisini saptamak amacıyla 4-NP'nin başlangıç konsantrasyonu 1×10^{-4} M alınarak iki farklı poli-Pickering-DCPD konsantrasyonu (0.4 g/L ve 1.0 g/L) ile deneyler yapıldı. Farklı konsantrasyonlarda poli-Pickering-DCPD monoliti varlığında 4-NP'nin başlangıç konsantrasyonunda zamana bağlı olarak gözlenen azalma Şekil 4.15'de sunuldu. Şekil 4.15'de sunulan bozunma grafikleri incelendiğinde 420 dakikalık bozunma reaksiyonu sonucunda 0.4 g/L ve 1.0 g/L monolit varlığında gözlenen toplam bozunma miktarının sırasıyla % 30.47 ve %55.71 olduğu saptandı. Buna bağlı olarak poli-Pickering-DCPD monolitinin başlangıç miktarının artması ile fotokatalitik bozunma veriminin arttırdığı belirlendi. Bu sonuç monolit miktarının artması ile bozunma işlemi gerçekleştirecek aktif merkezlerin sayısının artmasına bağlı olarak açıklanabilir.



Şekil 4.15 : Fotokatalizör miktarının 4-NP'nin bozunma hızı üzerindeki etkisi.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1 SONUÇ

PoliHIPE'ler kontrol edilebilir gözenek morfolojileri ve yoğunluklarından dolayı adsorpsiyondan katalize, lityum iyon pillerinden reaksiyon destek malzemelerine ve hatta doku mühendisliği uygulamalarına kadar çok geniş bir yelpazede kullanım imkanı olan özel yapılı polimerlerdir. Bu özel malzemeler farklı uygulamalarda kullanılmak üzere saf polimer, kompozit veya nanokompozit yapısında ve monolit, film veya küre şeklinde hazırlanabilir. Sunulan bu tez çalışması ise özgün bir yaklaşımla poliHIPE'lerin mevcut uygulama alanlarına bir yenisini daha eklemeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda heterojen fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında poliHIPE'lerin fotokatalizör olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasıyla emülgatörler ile kararlılığı sağlanan w/o türündeki klasik HIPE'lerden yola çıkılarak hazırlanan poliHIPE'lerden farklı olarak partiküller ile kararlılığı sağlanan Pickering emülsiyonlardan poli-Pickering-HIPE'ler hazırlanmıştır. Bu çalışmada elde edilmesi planlanan poliHIPE'lerin hem yüksek gözenekli yapıları nedeniyle oldukça zayıf olan mekanik dayanımlarının artırılması, hem de gelecekteki uygulama alanları için polimer ana zincirinde fonksiyonlandırmaya uygun grupların oluşturulması amacıyla DCPD monomeri emülsiyonların organik fazı olarak seçilmiştir. Çünkü DCPD'nin ROMP ile polimerleştirilmesi sonucunda elde edilen poliDCPD iskeletinin mekanik dayanımı polistiren (PS) veya poliDVB gibi kırılğan polimerlere nazaran çok daha yüksektir. Ayrıca polimerizasyon için ROMP yönteminin kullanılması da polimerleşme reaksiyonunun halka üzerinden ilerlemesine yol açmakta ve çifte bağlar ana zincir üzerinde kalmaktadır. Bunlara ek olarak poliDCPD iskelet yapılı poliHIPE'lerin hazırlanması amacıyla w/o türündeki DCPD esaslı HIPE'lerin kararlılığı, bu çalışma için tasarlanan YM-TiO₂ nanopartikülleri ile sağlanmıştır. Bu nanopartiküller tez çalışması kapsamında sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen YM-

TiO₂ nanopartiküllerini özgün kılan ise partikül yüzeyinde DCPD esaslı w/o türündeki emülsiyonların kararlılığını sağlayan PEG-b-PPG-b-PEG polimerik gruplarının bulunmasıdır. Sonuç olarak yukarıda bahsedilen tüm bu yaklaşımların kombinasyonu ile YM-TiO₂ nanopartikülleri ile birleştirilmiş kompozit yapıları poli-Pickering-HIPE'ler hazırlanmıştır.

Bu tez çalışması ile elde edilen kompozit yapıları poliHIPE'lerin klasik poliHIPE'lerdeki gibi emülgatör kalıntıları içermemesi, poliDCPD matrisi nedeniyle yüksek mekanik dayanım göstermesi, bileşimindeki nanopartiküllerin hem takviyelendirici görevi görmesi hem de fotokatalitik aktiviteye sahip olması gibi pek çok avantajı mevcuttur. Tüm bunlara ek olarak, fotokatalitik aktiviteye sahip nanopartiküller ile birleştirilmiş poli-Pickering-HIPE'lerin de fotokatalitik aktivite gösterdiği tez kapsamında yapılan deneylerle ispatlanmıştır. Bu kapsamda tamamlanan bu tez çalışması ile poliHIPE'ler ilk defa fotokatalizör olarak kullanılmak amacıyla hazırlanmış ve etkinlikleri organik bir kirletici (4-NP) üzerinde gerçekleştirilen heterojen fotokatalitik bozunma deneyleri ile ortaya konulmuştur. Bu tez çalışmasının bir diğer özgün yanı ise uzun yıllardır heterojen fotokatalitik bozunma çalışmalarında çok farklı şekillerde (toz, nanopartikül, çubuk, membran gibi) kullanılan TiO₂'nin ilk kez monolit şeklindeki bir yapıda polimerik bir matris ile birleştirilerek kullanılmış olmasıdır.

Tez çalışması kapsamında sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen nanopartiküllerin yapısı FT-IR ve XRD yöntemleri kullanılarak aydınlatılmış ve PEG-blok-PPG-blok-PEG yüzey grupları taşıyan anataz yapıları YM-TiO₂ nanopartiküllerinin başarıyla sentezlendiği ispat edilmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerinin yüzeyindeki polimerik grupların oranı ise TGA ile %71.3 olarak saptanmıştır. Ardından bu nanopartiküllerin DCPD esaslı Pickering-HIPE'lerin emülsifikasyonundaki etkinliği ve bu emülsiyonlardan yola çıkılarak hazırlanan poli-Pickering-HIPE'lerin morfolojik, mekanik ve ısıl özellikleri kullanılan YM-TiO₂ nanopartiküllerinin miktarına bağlı olarak araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda emülsiyonların toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %2 oranında nanopartikül kullanılarak hazırlanan Pickering-HIPE'lerden elde edilen poli-Pickering-HIPE'lerin kapalı gözenek morfolojisi sergilediği saptanmıştır. Ancak % 4, 6 ve 8 oranlarında nanopartikül kullanılarak hazırlanan poli-Pickering-HIPE'lerin tümünün gözenek

geçitleri ile birbirine bağlı açık hücrelerden oluştuğu ve kullanılan YM-TiO₂ miktarı arttıkça gözenek geçitlerinin arttığı saptanmıştır.

Elde edilen poli-Pickering-HIPE'lerin mekanik özellikleri ise yine kullanılan nanopartikül miktarına bağlı olarak, uygulanan basma testleri ile incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda hazırlanan malzemelerin basma modüllerinin ve basma dayanımlarının, polimer ana zincirinde bulunan doymamış çifte bağların oksijen ile kolaylıkla reaksiyon vererek oksidasyona uğraması nedeniyle, beklenenin çok altında olduğu ve düzensiz bir değişim gösterdiği saptanmıştır. Polimer iskeletinin oksidatif bozunması nedeniyle mekanik özelliklerde gözlenen bu gerileme ise emülsiyon bileşimine toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0.2 oranında antioksidant katılarak telafi edilmiştir. Antioksidant katkısının poli-Pickering-HIPE'lerin mekanik dayanımları üzerindeki etkisi ise yine basma testleri ile belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda ağırlıkça %4 ve 6 oranında nanotanecek içeren poli-Pickering-HIPE monolitlerinin sürekli faz bileşimine antioksidant katılmasının basma modülü değerlerini antioksidantsız eşdeğerlerine göre sırasıyla 42 kat ve 16 kat arttırdığı saptanmıştır.

YM-TiO₂ ile kararlılığı sağlanmış poli-Pickering-DCPD monolitlerinin heterojen fotokatalitik bozunmadaki etkinliği ise 4-NP'nin sulu çözeltilerinde üzerinde denenmiştir. Fotokatalitik bozunma deneylerinde morfolojik yapısından ötürü toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %4 oranında YM-TiO₂ nanopartikülleri içeren poli-Pickering-DCPD monolitleri kullanılmıştır. Ayrıca bütün deneyler antioksidant katkısı ile hazırlanan monolit numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar sonucunda fotokatalizör olarak poli-Pickering-DCPD monoliti kullanıldığında 4-NP'nin fotokatalitik bozunmasının yalancı-birinci mertebeden reaksiyon kinetiğini izlediği belirlenmiştir. Ayrıca fotokatalizör olarak kullanılan poli-Pickering-DCPD monolitinin konsantrasyonu artırıldığında 4-NP'nin bozunma miktarının da arttığı saptanmıştır. 1.0 g/L monolit kullanılarak ve 4-NP'nin başlangıç konsantrasyonu 1×10^{-4} M alınarak gerçekleştirilen deneylerde 420 dakika sonunda 4-NP'nin bozunma miktarı %55.71 olarak bulunmuştur. Kısacası oplam polimer bileşimine göre çok düşük oranlarda yüzey modifiye nanopartikül içeren (toplam monomer miktarının ağırlıkça %4'ü) poli-Pickering-DCPD monolitlerinin göreceli olarak yüksek bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak; bu tez çalışması kapsamında hazırlanan poli-Pickering-HIPE'ler gerek kimyasal yapıları, gerekse morfolojik ve mekanik özellikleri yönünden pek çok alanda kullanım olasılığı olan malzemelerdir. Bununla birlikte bu tez çalışması YM-TiO₂ nanopartikülleri ile birleştirilmiş kompozit yapıları poli-Pickering-HIPE'lerin özellikle heterojen fotokatalitik bozunma alanında umut vaat eden malzemeler olduğunu ortaya koymaktadır.

5.2 ÖNERİLER

Tez çalışmasının sonucunda elde edilen poli-Pickering-HIPE'lerin heterojen fotokatalitik bozunma kinetikleri daha kapsamlı ve sistematik olarak araştırılmalıdır. Bu sayede yeni geliştirilen bu kompozit yapıları poli-Pickering-HIPE monolitlerinin endüstriyel prosesler sonucunda açığa çıkan ve suya karışan organik kirleticilerin giderilmesindeki gerçek kullanım potansiyelleri saptanabilir. Bu nedenle poli-Pickering HIPE'lerin fotokatalitik aktivitelerinin daha detaylı araştırılması için yeni projelerin hazırlanmasının faydalı olacağı düşünülmektedir. Bu kapsamda tez çalışması sonucunda elde edilen bulgular kullanılarak farklı bileşimlerdeki monomer fazları ve/veya farklı nanopartiküller kullanılarak fonksiyonlandırmaya açık kompozit yapıları poli-Pickering-HIPE'lerin hazırlanması ile ilgili yeni çalışmalar yapılarak literatüre kazandırılmalıdır.

6. KAYNAKÇA

- [1] **Bartl, H., Bonin, W.**, 1962: Über die Polymerisation in umgekehrter Emulsion, Die Makromolekulare Chemie, 57(1): 74-95.
- [2] **Bartl, H., Bonin, W.**, 1963: Über die polymerisation in umgekehrter emulsion. II, Die Makromolekulare Chemie, 66(1): 151–156.
- [3] **Lissant, K.J., Mayhan, K.G.**, 1973: Collid Interface Sci. 42 201–208.
- [4] **Barby, D., Haq,Z.**, 1985:US Pat. 4522953.
- [5] **Bartl, H., Bonin, W.**, 1963: Über die polymerisation in umgekehrter emulsion. II, Die Makromolekulare Chemie, 66(1): 151–156.
- [6] **Lissant K. J., Mayhan K. G., Peace B. W., Wu S. H.** 1974: Structure of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions, Journal of Colloid and Interface Science, 47, 416–423.
- [7] **Barby, D., Haq, Z.**, 1982: Eur. Patent 0060138.
- [8] **Edwards, J.**, 1987: Eur Patent 3025175C.
- [9] **Cameron,N. R., Krajnc, P., Silverstein, M. S.**, 2011: Colloidal templating, in Porous Polymers, John Wiley& Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA,.
- [10] **Barbetta A, Cameron N.R.** *Macromolecules* 2004:37(9):3188e201.
- [11] **Richez A., Deleuze H., Vedrenne P., Collier R. J.**,2005: *Appl Polym Science*,96(6),2053e63.
- [12] **Silverstein M.S., Tai H.W., Sergienko, A., Lumelsky, Y.L., Pavlovsky, S.**, 2005: *Polymer*, 46(17),6682e94.
- [13] **Kimmins,S. D., Cameron, N. R.**, 2011: *Adv. Funct. Mater.*, 21, 211.
- [14] **Pulko, I., Krajnc, P.**, 2012: *Macromol. Rapid Commun.*, 33,1731.
- [15] **Wong, L.C., Ikem,V.O., Menner, A.L., Bismarck, A.**, 2011: *Macromol.Rapid Commun.*, 32, 1563.
- [16] **Li, Z.F., Wei, X.L., Ming, T.A., Ngai,T., Wang, J. F.**, 2010: *Chem.Commun.*, 46 , 8767.
- [17] **Carn, F., Colin, A., Achard, M. F., Deleuze, H., Sellier E., Birot, M.,Backov, R.**, 2004: *J,Mater. Chem.*, 14 , 1370 .
- [18] **Zhang, H.F., Cooper, A.I.**, 2005: *Ind. Eng. Chem. Res.* , 44 ,8707.
- [19] **Kovacic, S., Preishuber-Pflügl, F., Slugovc, C.**, 2014: Macroporous Polyolefin Membranes From Dicyclopentadiene High Internal Phase Emulsions Preparation and Morphology Tuning, *Macromolecular Materials and Engineering*,299, 843–850.
- [20] **O’Connell, D.W., Birkinshaw,C., O’Dwyer,T.F.**, 2008: *Bioresource Technol.*, 99 6709–6724.
- [21] **Duran A., Soylak,M., Tuncel,S.A.**, 2008: *J. Hazard. Mater.* 155 114–120.
- [22] **Mercier, A., Deleuze, H., Mondain-Monval, O.**, 2000: Preparation And Functionalization of (Vinyl)Polystyrene Polyhipe: Short Routes to Binding Functional Groups Through A Dimethylene Spacer, *React. Funct. Polym.*, 46(1):67 – 79.
- [23] **Krajnc, P, Leber, N., Stefanec, D., Kontrec, S., Podgornik A.**, 2005: Preparation and Characterisation of Poly(High Internal Phase Emulsion) Methacrylate Monoliths And Their Application As Separation Media. *J Chromatogr A.*, 1065(1):69 – 73.

- [24] **Jungbauer, A., Hahn, R.**, 2008: Polymethacrylate Monoliths for Preparative and Industrial Separation of Biomolecular Assemblies, *J Chromatogr A*,1184(1 – 2):62 – 79.
- [25] **Christenson, E.M., Soo fi, W., Holm, J.L., Cameron, N.R., Mikos, A.G.**, 2007: Biodegradable Fumarate-Based PolyHIPEs as Tissue Engineering Scaffolds. *Biomacromolecules*.,8(12):3806– 14.
- [26] **Çira, F., Mert, E.H.**, 2015: PolyHIPE/Pullulan Composites Derived From Glycidyl Methacrylate and 1,3-Butanediol Dimethacrylate-Based High Internal Phase Emulsions, *Society of Plastic Engineers*, Wiley Online Library.
- [27] **David, D., Silverstein, M.S.**, 2009: *J. Polym Sci. Part A: Polym. Chem*, 47, 5806–5814.
- [28] **Kovacic, S., Krajnc, P., Slugovc, C.**: 2010: Inherently Reactive PolyHIPE Material from Dicyclopentadiene, *Chemical Communications*, 46, 7504–7506.
- [29] **Kovacic, S., Jekábek, K., Krajnc, P., Slugovc, C.** 2012: RingOpening Metathesis Polymerisation Of Emulsion Templated Dicyclopentadiene Giving Open Porous Materials With Excellent Mechanical Properties, *Polymer Chemistry*, 3, 325–328.
- [30] **Kovacic, S., Matsko, N.B., Jerabek, K., Krajnc, P., Slugovc, C.**, 2013: On the mechanical properties of HIPE templated macroporous poly(dicyclopentadiene) prepared with low surfactant amounts. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 487–490.
- [31] **Kovacic, S.**, 2013: Ring opening metathesis polymerisation (ROMP) as a tool for polyHIPES with extraordinary mechanical properties. *Acta Chimica Slovenica*, 60,448–454.
- [32] **Akelah, A., Moet A.**, 1990: *Functionalized Polymers and Applications*. Chapman and Hall, New York.
- [33] **Mercier, A., Deluze, H., Mondain-Monval, O.** 2000: Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE. Short routes to binding functional groups through a dimethylene spacer. *Reac.& Func. Pol.*, 46, 67-79.
- [34] **Hainey, P.**, 1991: Synthesis and Ultrastructural Studies of Styrene-Divinylbenzene PolyHIPE Polymers, *Macromolecules*;24(1):117 – 21.
- [35] **Mercier, A.,Deleuze, H., Mondain-Monval, O.** 2000: Preparation and Functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE: Short Routes to Binding Functional Groups through a Dimethylene Spacer. *React Funct Polym.*, 46(1):67 – 79.
- [36] **Barbetta, A., Dentini, M., Leandri, L., Ferraris, G., Coletta, A., Bernabei, M.**, 2009: Synthesis and Characterization of Porous Glycidylmethacrylate– Divinylbenzene Monoliths Using The High Internal Phase Emulsion Approach, *React. Funct. Polym.*,69(9) 724 – 36.
- [37] **Williams, J.M., Wroblewski, D.A.**, 1988: Spatial Distribution of the Phases in Water-in-Oil Emulsions. Open and Closed Microcellular Foams from Cross-Linked Polystyrene, *Langmuir*.,4(3):656 – 62.
- [38] **Gray, A.J., Wilkerson, M.H., Williams, J.M.**, 1990: Emulsion Stability and RigidFoams from Styrene or Divinylbenzene Water-in-Oil Emulsions, *Langmuir*, 6(2) 437 – 44.

- [39] **Mert, E.H., Yildirim, H.**, 2014: Porous Functional Poly(Unsaturated Polyester-co -Glycidyl Methacrylate- co -Divinylbenzene) Polyhipe Beads Through W/O/W Multiple Emulsions:Preparation, Characterization And Application, epoxy-2013-0071 e-Polymers; aop
- [40] **Menner, A., Salgueiro, M., Shaffer, M.S.P., Bismarck, A.**, 2008: Nanocomposite Foams Obtained by Polymerization of High Internal Phase Emulsions online in Wiley InterScience.
- [41] **Wu R., Menner, A., Bismarck, A.**, 2009:Tough Interconnected Polymerized Medium and High Internal Phase Emulsions Reinforced by Silica Particles.
- [42] **Kovacic, S., Krajnc, P., Slugovc, C.**, 2010: Chem. Commun., 46,7504–7506.
- [43] **Çira,F., Berber, E., Şen, S.,Mert, E.,H.**, 2014: Preparation of PolyHIPE/Clay Composites by Using a Reactive Intercalant, Wiley Periodicals, Inc. J. Appl.Polym. Sci.,132, 41333.
- [44] **Wu, R.; Menner, A., Bismarck, A.**, 2010: J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 48, 1979.
- [45] **Menner, A., Salgueiro, M.; Shaffer, M. S. P.; Bismarck, A.**, 2008: J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 46, 5708.
- [47] **Pickering, S.U.J.**, 2001: Chem. Soc., 91, 907.
- [48] **Arditty, S., Whitby, C.P., Binks, B.P., Schmitt, V.**, 2003: Eur Phys J.,11:273. doi:10.1140/epje/i2003-10018-6.
- [49] **Colver P.J., Bon, S.A.F.**, 2007: Cellular Polymer Monoliths Made via Pickering High Internal Phase Emulsions Chem. Mater., 19, 1537-1539.
- [50] **Menner, A., Bismarck, A., Shaffer, M., Verdejo, R.**, 2007: Langmuir 23:2398. doi:10.1021/la062712u
- [51] **Menner, A., Ikem, V., Salgueiro, M., Bismarck, A.**, 2007: Chem Commun., 41:4274. doi:10.1039/B708935J
- [52] **Çetinkaya, S., Khosravi, E., Thompson, R.**, 2006 Supporting ruthenium initiator on PolyHIPE, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 254 138–144,
- [53] **Wang, Z. J., Ghasimi, S., Landfester, K., Zhang, K.A. I.**, 2014: Chem Commun, 50, 8177-8180.
- [54] **Zhang, K., Tauer, K., Vilela, F., Vobecka, Z., Antonietti, M.**, 2013: Conjugated PolyHIPES as Highly Efficient and Reusable Heterogeneous Photosensitizers, Chem, Commun, 49,11158-11160.
- [55] **Graeber, N.**, 2013: A Study of Fundamentals in Emulsion Templating for the Preparation of Macroporous Polymer Foams, Imperial College London.
- [56] **Binks, B.P.**, 2002: Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 7, 21–41.
- [57] **Werner, P., Verdejo, R., Wöllecke, F., Altstädt, V., Sandler, J. K. W., Shaffer, M. S. P.**, 2005: Carbonnanofibers allow foaming of semicrystalline poly(ether ether ketone), Adv. Mater., 17: 2864-2869.
- [58] **Heng, L., Wang, X., Zhai, J., Sun, Z., Jiang, L.**, 2008: Fabrication of stable polyaniline foams and their photoelectric conversion behaviors. Chem. Phys. Chem., 9: 1559-1563.
- [59] **Dinsmore, A. D., Hsu, M., Nikolaidis, M. G., M. F., Marquez, Bausch, A. R., Weitz, D. A.**, 2002: Colloidosomes: Selectively permeable capsules composed of colloidal particles. Science., 298:1006-1009.

- [60] **Chen, G. P., Ushida, T., Tateishi, T.**, 2001: Preparation of poly(L-lactic acid) and poly(DL-lactic-co-glycolic acid) foams by use of ice microparticulates. *Biomaterials.*, 22(18): 2563-2567.
- [61] **Zhang, H., Cooper, A. I.**, 2007: Aligned porous structures by directional freezing. *Adv. Mater.*, 19(11):1529-1533.
- [62] **Imhof, A., Pine, D. J.**, 1998: Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating. *Adv. Mater.*, 10(9): 697-700.
- [63] **Zhang, H., Cooper, A. I.**, 2005: Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials. *Soft Matter.*, 1: 107-113.
- [64] **Shastri, V. P., Martin, I., Langer, R.**, 2000: Macroporous Polymer Foams by Hydrocarbon Templating, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 97(5): 1970-1975.
- [65] **Lee, S. Y., Oh, J. H., Kim, J. C., Kim, Y. H., Kim, S. H., Choi, J. W.**, 2003: In vivo conjunctival reconstruction using modified PLGA grafts for decreased scar formation and contraction. *Biomaterials*, 24: 5049-5059.
- [66] **Gül, Ü.D.**, 2012: Mikrobiyel Yüzey Aktif Maddeler ve Çevresel Uygulamalarda Kullanımı, *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi TR Cilt: 10 Sayı: 2 Sayfa: 45-55* .
- [67] http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/web/emulsiyon_polimerizasyonu.htm
- [68] **Griffin, W.C.**, 1954: *J. Soc. Cosmet. Chem.* 5 , 249.
- [69] **Tadros, T. F.**, 2013: *Emulsion Formation and Stability*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany
- [70] **Tadros, Th.F.**, 1967: *Solid/Liquid Dispersions* (ed. Th.F. Tadros), Academic Press, London.
- [71] **Kabalanov, A.S., Shchukin, E.D.** 1992: *Adv. Colloid Interface Sci.*, 38, 69.
- [72] **Kabalanov, A.S.**, 1994 *Langmuir*, 10,680.
- [73]. **Weers, J.G.** 1998: *Modern Aspects of Emulsion Science* (ed. B.P. Binks), Royal Society of Chemistry Publication, Cambridge.
- [74] **Khomikovskii, P. M.**, 1948: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 60:615-618.
- [75] **Markina, Z. N., Khomikovskii, P. M., Medvedev, S. S.** 1950: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 75:243-246 .
- [76] **Gardon J. L.**, 1968: *Emulsion Polymerization I. Recalculation and Extension of Smith-Ewart Theory. J. Polym. Sci. A.* 6:623-641.
- [77] **Feeney, P.J., Geissler, E., Gilbert, R.G., Napper, D.H., 1988:** SANS Study of Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. *J. Colloid Interface Sci.*, 121:508-513.
- [78] **Chern, C.S.**, 2001: *Principles and applications of emulsion polymerization* p. cm. Includes index. ISBN 978-0-470-12431-4
- [79] **Farauo, J., Andreu, J.S., Camacho, J.**, 2013: Understanding diluted dispersions of superparamagnetic particles under strong magnetic fields: a review of concepts, theory and simulations, Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Spain.
- [80] **Ho, M.H, Hsieh, H.J., Hsien, T.Y., Hou, L.T., Kuo, P.Y., Lai J.Y.**, 2004: Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. *Biomaterials.*, 25(1):129-138.
- [81] **Whang, K., Thomas, C.H., Healy, K.E., Nuber, G.A.**, 1995: Novel Method to Fabricate Bioabsorbable Scaffolds, *Polymer*, 36(4):837-842.

- [82] **Harris, L.D., Kim, B.S., Mooney D.J.**, 1998: Open Pore Biodegradable Matrices Formed with Gas Foaming, *Journal of Biomedical Materials Research*;42(3):396-402.
- [83] **Kumar, V., Ratner, B.D., Singh, L.**, 2004: Generation of porous microcellular 85/15 poly (dl-lactide-coglycolide) foams for biomedical applications. *Biomaterials*, 25(13):2611-2617.
- [84] **Wang, X., Kumar, V., Li, W.**, 2006: A Method For Solvent-Free Fabrication of Porous Polymer Using Solidstate Foaming and Ultrasound For Tissue Engineering Applications, *Biomaterials*,27(9):1924-1929.
- [85] **PAM, L., Velthoen, I.W., Dijkstra, P.J., Feijen, J., Wessling M.**. 2005: Gas Foaming of Segmented Poly(Ester Amide) Films, *Polymer*, 46(22):9396-9403.
- [86] **Liang, K.M.**, 2001: Functional Materials of Porous Metals made by P/M, Electroplating and Some other Techniques, *J. Mater. Sci.*, 36;5059-72.
- [87] **Hu, A.M., Gu, S.R., Liang, K.M., Liu, P.S.**, 2002: Techniques for Preparation of Porous Metals, *J. Mater. Sci.*, 18:299-305.
- [88] **Frang, Z.C., Ma, Z.L.**, 1998: Manufacturing Process for Foamed Metals, *Dev. Appl. Mat.*, 13;35-9.
- [89] **Pulko, I., Krajnc, P.**, 2012: High Internal Phase Emulsion Templating A Path To Hierarchically Porous Functional Polymers *Macromol. Rapid Commun.*, 33, 1731–1746 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [90] **Cameron, N. R. , Sherrington, D.C.**,1996: *Adv. Polym. Sci*, 126 , 163 .
- [91] **Lissant, K.J.**, 1966: Geometry of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 22: 462-8.
- [92] **Ostwald, W.** 1910: Beiträge zur Kenntnisse der Emulsionen. *Kolloid-Zeitschrift*, 6:103-109.
- [93] **Lissant, K.J.**, 1970: Geometry of emulsions. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 21: 141-54.
- [94] **Lissant, K.J.**, 1972: A Study of Medium and High Internal Phase Ratio Water/Polymer Emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*,42 (1): 201-208.
- [95] **Lissant, K.J., Peace, B.W.**, 1974: Structure of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (2): 416-423.
- [96] **Lissant, K.J.**, 1974: *Emulsions and Emulsion Technology. Basic theory*,Dekker.
- [97] **Princen, H.M.**, 1979: Highly Concentrated Emulsions,I. Cylindrical systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71 (1): 55-66.
- [98] **Sevsek, U., Brus, J., Jerabek, K., Krajnc, P.**, 2013: Post polymerisation hypercrosslinking of styrene/divinylbenzene poly(HIPE)s: Creating micropores within macroporous polymer.
- [99] **Livshin S., Silverstein, M. S.**, 2007: *Macromolecules*, 40 , 6349 .
- [100] **Ungurean, S., Birot, M., Achard, Popa, M.I., M.F.,Babot, O., Sanchez, C., Deleuze H., Laurent G., Lo'pez, J., Backov, R.**, 2007: One-Pot Syntheses of the First Series of Emulsion Based Hierarchical Hybrid Organic-Inorganic Open-Cell Monoliths Possessing Tunable Functionality (Organo-Si(HIPE) Series) *Chem. Mater.*,19, 5786-5796.
- [101] **Vílchez A., Abreu, C.R., Esquena, J., Menner, A., Bismarck, A.**, 2011: Macroporous Polymers Obtained in Highly Concentrated Emulsions Stabilized Solely with Magnetic Nanoparticles.

- [102] **Gitli, T., Silverstein, M.S.**, 2010: Emulsion Templated Bicontinuous Hydrophobic-Hydrophilic Polymers: Loading And Release, 0032-3861 Elsevier.
- [103] **Leitgeb, A., Wappel, J., Slugovc, C.**, 2010: Polymer, 51, 2927.
- [104] **Cameron, N.R., Hillmyer, M.A., Silverstein, M.S.**, 2011: Porous polymers, John Wiley & Sons Ltd.
- [105] **Binks, B.P., Horozov, T.S.**, 2005: Aqueous Foams Stabilized Solely by Silica Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (24): 3722-3725.
- [106] **Bon, A.F., Colver, P.J.**, 2007: Chem.Mater., 19, 1537–1539.
- [107] **Bismarck, A., Ikem, V.O., Menner, A.**, 2010: Langmuir, 26, 8836–8841.
- [108] **Akartuna, I., Gauckler, L., Studart, A.R., Tervoort, E.**, 2008: Adv. Mater., 20,4714–4718.
- [109] **Sengupta, R., Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Auddy, K.; Deuri, A.S.**, 2007: Polym. Eng. Sci., 47, 1956-1974.
- [110] **Khosravi, E., Buzar, T.S.**, 2002: Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry State of the Art and Visions for the New Century IRC in Polymer Science and Technology, University of Durham, United Kingdom
- [111] **Lepine, O., Birot, M., Deleuze, H.**, 2007: J Polym Sci A Polym Chem, 45, 4193–4203.
- [112] **Backov, R.; Deleuze, H.; Desforges, A.; Mondain, M.O.**, 2005: Adv. Funct.Mater., 15, 1689–1695.
- [113] **Barbetta, A.; Cameron, N. R.; Cooper, S. J.** 2000: Chem. Commun., 221–222.
- [114] **Menner, A., Powell, R., Bismarck, A.**, 2006: Soft Matter, 2, 337–342.
- [115] **Normatov, J., Silverstein, M. S.** 2007: Polymer, 48, 6648–6655.
- [116] **Backov, R., Birot, M., Deleuze Desforges, A.H., Feral M. C.;** 2007: React. Funct. Polym., 67, 1072–1082.
- [117] **Lanier, N., Nobile, A., Steckle, W., Schoonover, J.**, 2006: J. Mater. Sci, 41, 4055–4060.
- [118] **Cooper, A. I., Brust, M., Hussain, I. Zhang, H. F.**, 2004: Adv Mater 16, 27–30.
- [119] **Hainey, P., Huxham, I. M., Rowatt, B., Sherrington, D. C., Tetley, L.**, 1991: Macromolecules, 24, 117–121.
- [120] **Barbetta, A., Cameron, N. R.**, 2000: J. Mater. Chem., 10, 2466–2472.
- [121] **Barbetta, A., Cameron, N. R.**, 2004: Macromolecules, 37, 3188–3201.
- [122] **Barbetta, A., Cameron, N. R.** 2004: Macromolecules, 37, 3202–3213.
- [123] **Richez, A., Vedrenne, P., Collier, R.J., Deleuze, H.**, 2005: Appl. Polymer Sci., 96,2053–2063
- [124] **Small, P. W., Sherrington, D. C.**, 1989; J Chem. Soc. Chem. Commun., 1589–1591.
- [125] **Challa, G., Rowatt, B., School, H. F. M., Sherrington, D. C.**, 1992: React Polym, 16,125–136.
- [127] **Hitchen, D. A.**, 1993: EP 365327.
- [128] **Ruckenstein, E., Wang, X.B.**, 1994: Biotechnol Bioeng, 44, 79–86.
- [129] **Ruckenstein, E., Wang, X.**, 1993: Biotechnol. Bioeng., 42, 821–828.
- [130] **Benicewicz, B. C., Jarvinen, G. D., Kathios, D. J., Jorgensen, B. S.**, 1998: J. Radioanal. Nucl. Chem., 235, 31–35.

- [131] **Sergienko, A. Y.; Silverstein, M. S., Narkis, M., Tai, H. W.**, 2004: J. Appl. Polym. Sci., 94, 2233–2239.
- [132] **Sergienko, A. Y.; Silverstein, M. S., Narkis, M., Tai, H. W.**, 2002: J Appl. Polym. Sci., 84, 2018–2027.
- [133] **Lumelsky, Y.; Silverstein M. S.** 2009: Macromolecules, 42, 1627.
- [134] **Sergienko, A., Silverstein, M. S., Tai, H.**, 2001: Polym. Eng. Sci. 41, 1540–1552.
- [135] **Ruckenstein, E.; Park, J. S.** 1991: Synthet. Metals. 44, 293–306.
- [136] **Garton, A., Carlsson, D.J., Wiles, D.M.**, 1980: Makromol. Chem., 181, 1841-1846.
- [137] **Sickle, D.E.**, 1972: J. Polym. Sci., Part: A-1, 10, 355.
- [138] **Niki, E., Shiono, T., Ido, T., Kamiya, Y. J.**, 1975: Appl. Polym. Sci., 19, 3341.
- [139] **Mill, T., Montorsi, G.**, 1973: Int. J. Chem. Kinet., 5, 119.
- [140] **Gijsman, P.**, 2008: Review on The Thermo-Oxidative Degradation of Polymers During Processing and in Service, e-Polymers, no. 065
- [141] **Ostwald, H.J., Turi, E.**, 1965: Polym. Eng. Sci., 5, 152.
- [142] **Gugumus, F.**, 2009: Plastic Additives Handbook.
- [143] **Russell, G.A.**, 1975: J. Am. Chem. Soc., 79, 3871.
- [144] **Verdu J.**, 2012: Oxidative Ageing of Polymers Great Britain and the United States by ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc.
- [145] **Beyler, C.L., Hirschler, M.M.**, 2002: Thermal Decomposition of Polymers, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2, Section 1, Chapter 7, 111-131.
- [146] **Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Saucedo, J.E.**, 2008: Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques, Chemosphere, 73, 429-442.
- [147] **Chandra, R., Rustgi, R.**, 1998: Biodegradable Polymers. Progr. Polym. Sci., 23 1273-1335. 10.
- [148] **Laurencin, C.T., Nair, L.S.**, 2007: Biodegradable Polymers as Biomaterials. Progr. Polym. Sci., 32, 762-798.
- [149] **Mert, E. H., Slugovc, C., Krajnc, P.**, 2014: Tailoring The Mechanical and Thermal Properties of Dicyclopentadiene PolyHIPes with the Use of a Comonomer.
- [150] **Menner, A., Ikem, V., Salgueiro, M., Shaffer, M. S. P., Bismarck, A.**, 2007: High Internal Phase Emulsion Templates Solely Stabilised by Functionalised Titania Nanoparticles. Chem. Commun., 41, 4274–4276
- [151] **Venkatasubbu G.D., Ramakrishnan V., Ramasamy, S., Kumar, J.**, 2013: Advanced Powder Technology, 24, 947.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Elif YÜCE

Doğum Yeri ve Tarihi: Fatih / 30.05.1991

Adres: Şehit Ömer Faydalı Caddesi 157/5 MERKEZ YALOVA

E-Posta: yuceelif@gmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi / Polimer Mühendisliği / 2009-2014

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi / Polimer Mühendisliği / 2014-2016

Yayın ve Sunum Listesi:

- **Elif YÜCE**, Funda ÇİRA, Sinan ŞEN, E. Hilal MERT. “Nanokil Takviyeli PoliHIPE Kompozitleri”, V. Fizksel Kimya Kongresi, Konya, (2015).
- **Elif YÜCE**, Funda ÇİRA, Sinan ŞEN, E. Hilal MERT (2015). Poly(1,3-Butanediol Dimethacrylate) Nanocomposites Through High Internal Phase Emulsion Templating. ICCST/10:10th International Conference on Composite Science and Technology
- Fatma Nur PARIN, **Elif YÜCE**, E. Hilal MERT. “Emulsion Templated Biodegradable Polymers: Tailoring the Morphological, Mechanical and Thermal Properties”. The International Conference on Engineering and Natural Sciences 2016 (ICENS 2016), Saraybosna, Bosna-Hersek (24-28 Mayıs 2016).
- **Elif YÜCE**, Fatma Nur PARIN, E. Hilal MERT, 2016, Emulsion Templated Biodegradable Polymers: Tailoring the Morphological, Mechanical and Thermal Properties, International Conference on Engineering and Natural Science (ICENS), Saraybosna

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Funda ÇİRA, **Elif YÜCE**, Çağdaş BÜYÜKPINAR, Dila KAYA, Nevim SAN, E. Hilal MERT. “Yüzey Modifiye TiO₂ Nanotanecikleri ile Toplayıcı-PoliHIPE Nanokompozitlerinin Sentezi”, V. Fizksel Kimya Kongresi, Konya, (2015).

- Fatma Nur PARIN, **Elif YÜCE**, E. Hilal MERT, Peter KRAJNC, Nevim SAN, Dila KAYA. "Poly-Pickering-HIPEs as Heterogenous Photocatalysts", International Conference and Exhibition on Material Chemistry Congress, Valencia, Spain (31 Mart-1 Nisan 2016).
- **Elif YÜCE**, Fatma Nur PARIN, E. Hilal MERT, Peter KRAJNC. "Novel Macroporous Poly-Pickering-HIPE Composites for Heterogeneous Photocatalysts", International Conference and Exhibition on Material Chemistry Congress, Valencia, Spain (31 Mart-1 Nisan 2016).
- E. Hilal MERT, Peter KRAJNC, **Elif YÜCE**, Fatma Nur PARIN, Nevim SAN, Dila KAYA, 2016, Emulsion Templating as a Tool for Hierarchical Macroporous Photocatalyst Preparation, International Conference on Engineering and Natural Science (ICENS), Saraybosna

